

I. *Ueber die Abhängigkeit einiger Cohäsionserscheinungen flüssiger Körper von der Temperatur;*  
*von M. L. Frankenheim.*

Die Beobachtungen, deren Resultate ich hier mittheilen will, beziehen sich bloß auf den Zustand der Ruhe, und gehören zu der von Laplace, Gauß und Poisson mathematisch betrachteten Klasse von Cohäsionserscheinungen. Man könnte sie die *statischen* nennen, im Gegensatze zu den *dynamischen*, bei denen der flüssige Körper unter dem Einflusse der Cohäsion durch enge Röhren oder an Platten fortgeleitet. Aber zwischen diesen statischen und dynamischen Erscheinungen ist es noch nicht gelungen, wie bei der gewöhnlichen Mechanik oder der Elasticität der festen Körper, das die beiden verwandten Abtheilungen verbindende Gesetz zu finden; der Physiker ist daher genöthigt, sie vorläufig als von einander unabhängig zu behandeln.

Mit diesen beiden Abtheilungen sind die Cohäsionserscheinungen der flüssigen Körper noch lange nicht erschöpft. Es gehört dahin noch die Elasticität, die sich beim Schalle oder dem allseitigen Drucke zeigt, die Kraft, mit der die flüssigen Theile ihrer Trennung von einander oder anderen Körpern widerstehen, und die man an gut ausgekochten Röhren, beim Sieden und in unzähligen anderen Fällen wahrnimmt, und endlich auch das specifische Gewicht, das man ebenfalls als ein unmittelbares Product der Cohäsionskräfte ansehen muß.

Um nun die Klasse von Cohäsionserscheinungen, mit denen wir uns hier beschäftigen wollen, von den übrigen zu unterscheiden, die ganz anderen Gesetzen folgen, habe ich in meiner ersten Abhandlung darüber für die bloß aus

der Wechselwirkung homogener Flüssigkeiten hervorgehenden statischen Erscheinungen die Bezeichnung *Synaphie* vorgeschlagen, und *Prosaphie* für die verwandten Erscheinungen, wo die Flüssigkeit einen heterogenen, d. h. nicht benetzten Körper berührt. Diese von mehreren Physikern angenommenen Ausdrücke werde ich auch hier beibehalten.

#### Geschichtliches.

Der Hauptinhalt der folgenden Arbeit ist der Einfluß der Temperatur auf die *Synaphie*. Was darin vor dem Jahre 1835 geschehen, habe ich in meiner *Cohäsionslehre*, S. 87, angeführt <sup>1)</sup>. Da es an zuverlässigen Beobachtungen fehlte, so gingen Laplace sowohl, als später Poisson von der nicht unwahrscheinlichen Hypothese aus, daß die Kraft der *Synaphie* für sich selbst von der Temperatur unabhängig sey. Aber jede Anziehung zwischen Körpern ist proportional dem Producte ihrer specifischen Gewichte, also bei homogenen Körpern dem Quadrate desselben. Bei höheren Temperaturen würde also die in Haarröhrchen gehobene Last in diesem Verhältnisse kleiner seyn. Aber diese Last selbst entspricht bei einer wärmeren und daher leichteren Flüssigkeit einer höheren Säule. Es bleibt also die Höhe der gehobenen Säule umgekehrt proportional dem specifischen Gewichte. Ein Paar Versuche, die Gay-Lussac bei Wasser von 8°,5 und 11° C. anstellte, widersprechen dieser Ansicht nicht. Aber dieses Intervall von  $2^{\circ} \frac{1}{2}$  ist viel zu klein, um die Sache zu entscheiden.

1) Nicht in diesem Werk, aber in meiner Abhandlung, Erdm. Journ., Bd. 23, S. 404, habe ich Laplace die Meinung zugeschrieben, daß die Höhe einer Flüssigkeit in der Haarröhre dem specifischen Gewichte umgekehrt proportional sey. Dieses war jedoch, wie Brunner in seiner Abhandlung verwandten Inhalts (Poggendorff's Ann., Bd. 70, S. 492) mit Recht bemerkt, ein Versehen. Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, daß der treffliche Montanari 1667, von dem Brunner S. 489 sagt, er sey von den neueren Physikern ganz unbeachtet geblieben, von mir ausführlich und nach Gebühr gewürdigt (Cohäsionslehre, S. 48), und, wie ich wohl sagen darf, einer anderthalbhundertjährigen Vergessenheit entrissen worden ist.

Der Einfluß der Temperatur auf den Stand der Flüssigkeit in Haarröhren ist zwar gleicher Art wie Laplace annahm, aber weit beträchtlicher, als auch das specifische Gewicht.

Dieses ging schon aus einigen a. a. O., S. 86, mitgetheilten Beobachtungen hervor. Der Unterschied von  $0^{\circ}$  und  $16^{\circ},5$  (nicht  $6^{\circ},5$ , wie es durch einen im Druckfehler-Verzeichnisse corrigirten Fehler heißt) betrug am Wasser etwa  $\frac{1}{33}$  der Höhe in der Haarröhre, während der Unterschied im specifischen Gewichte nur etwa  $\frac{1}{1000}$  beträgt. Dasselbe, und zwar quantitativ ziemlich richtige, Resultat gaben einige andere dort als beiläufig mitgetheilte Beobachtungen an Wasser und Weingeist, bei denen die Flüssigkeit im Gefäße stark erwärmt und die Röhre durch wiederholtes Eintauchen auf einer möglichst gleichen Temperatur erhalten wurde.

Aber genaue Resultate können nur erlangt werden, wenn Röhre und Behälter in demselben Bade stehen. Zu diesem Behufe richtete ich den Apparat vor, den Hr. Dr. Sondhaufs in der gleich anzuführenden Abhandlung beschrieben und abgebildet hat. Er bestand in einer Heberröhre, der eine Arm weit, der andere eng, beide wohl calibrirt und senkrecht in das Bad getaucht, dessen Oberfläche stets höher lag, als die Flüssigkeit in der engeren Röhre. Zwischen den Schenkeln stand ein Thermometer, auf beiden Seiten andere. Seltsamerweise war die zu Versuchen mit Haarröhrchen so bequeme Heberröhre noch niemals zu Messungen gebraucht worden, nicht einmal bei dem Quecksilber, dessen Oberfläche in der engen Röhre nur mit Mühe gefunden werden konnte; obgleich, wenn man die Correction scheute, der eine Arm so weit genommen werden konnte, daß sie zu vernachlässigen war.

Mit diesem Apparate beobachteten wir, Hr. Sondhaufs und ich, die Synaphie von Wasser und einigen Arten Weingeist von  $0^{\circ}$  bis beinahe zu ihren Siedpunkten. Und diese Versuche, nebst einigen, die er am Schwefel angestellt hat, sind von Hrn. Sondhaufs im Februar 1841 in seiner Inaugural-Abhandlung unter dem Titel:

*De vi quam calor habet in fluidorum capillaritatem,*  
 reducirt und beschrieben worden.

Im Verlaufe der Beobachtungen wurde der Apparat vervollkommenet, und ihm zuletzt die Gestalt gegeben, die ich im Folgenden genauer beschreiben werde. Mit diesem neuen Apparate habe ich unsere früheren Versuche an Wasser und Weingeist wiederholt, und auf Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure ausgedehnt, und alle diese von mir selbst, oder unter meiner Leitung angestellten Beobachtungen unter der Ueberschrift:

Ueber die Capillarität der flüssigen Körper bei verschiedenen Temperaturen; von Frankenheim und Sondhaufs, in Erdm. und March. Journ., 1841, Bd. 23, S. 401 bis 435,

bekannt gemacht. Einige Abweichungen zwischen den Resultaten dieser und der einige Wochen älteren Abhandlung rühren theils von den neuen, mit dem besseren Apparate angestellten Beobachtungen, theils von der etwas abweichenden Reduction her.

Diese Versuche betrafen jedoch, aufser der reducirten Höhe in der Haarröhre, blofs noch das specifische Gewicht bei der Temperatur der Luft. Eine interessante Function der Synaphie setzt jedoch auch die Kenntnifs des specifischen Gewichts bei jeder Temperatur voraus, und diese war bei mehreren der untersuchten Flüssigkeiten noch nicht erlangt. Sie mufste also noch gesucht werden.

Auch wünschte ich einige Untersuchungen an isomeren Körpern anzustellen, um den Einfluß kennen zu lernen, den die Verschiedenheit der Mischungsgewichte bei gleicher elementarer Zusammensetzung auf die Synaphie haben mochte. Von solchen Körpern standen mir nur gereinigtes Citronöl, Terpentinöl, Rosmarinöl und Steinöl zu Gebote. Zu diesen fügte ich noch aus anderen Gründen Ameisensäure, Essigsäure und Chlorzink. Bei diesen Beobachtungen wurde ich von Hrn. Hildebrand unterstützt, der einen Theil derselben im März 1844 unter dem Titel:



*De cohaesionis et ponderis specifici commutationibus, quae in nonnullis fluidis vi caloris efficiuntur,*

zugleich mit dem von uns angewendeten Apparat beschrieben und den letztern abgebildet hat. Diese Arbeit ist zwar von mir an mehrere Freunde in Berlin u. a. O. vertheilt, aber sonst nicht weiter bekannt geworden, als es bei solchen Dissertationen der Fall zu seyn pflegt.

Viele andere Beobachtungen, theils über die Synaphie und das specifische Gewicht, theils über die Veränderungen in dem *negativen* Capillarstande des Quecksilbers sind zwar fast zur selben Zeit angestellt, aber noch gar nicht bekannt gemacht worden. Ich habe damit so lange gezögert, weil einige Versuche einer Wiederholung bedurften, und andere neu anzustellen waren, ehe man hoffen durfte den Zweck aller Beobachtungen, nämlich die Erkenntniß des Gesetzes der Erscheinungen zu erlangen. Ich muß dieses jetzt Andern überlassen.

Aufser diesen von mir oder unter meinen Augen angestellten Untersuchungen ist bis auf die neueste Zeit keine Arbeit über die Synaphie und Prosaphie bekannt geworden, welche über die unsrigen hinausginge.

Buys-Ballot's, *De Synaphia et Prosaphia*, Utrecht 1844, habe ich mir zu meinem Bedauern nicht verschaffen können. Erst nach Vollendung dieser Abhandlung erhielt ich durch die Güte des Herausgebers der Annalen einen Abzug des Aufsatzes (Poggend. Annalen, Bd. 71, S. 177): Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Synaphie, der einen Auszug aus seiner Dissertation und Beobachtungen über die Synaphie des Wassers und der Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und Natron enthält. Er hat sich dazu der Adhäsionsplatten bedient, die vielleicht bei gewöhnlicher Temperatur denselben Grad von Sicherheit haben wie die Röhren; geben sie in der Regel etwas zu kleine Werthe, so geben diese, wenn sie elliptisch sind, einen im Verhältnisse zum Querschnitte zu großen. Aber für höhere Temperaturen halte ich sie nicht geeignet, und die ohnedieß nur mit Mühe und durch stetes Rühren auf

kurze Zeit genügend constant zu erhaltende Temperatur macht es, wie ich glaube, unmöglich, die Ruhe zu erlangen, welche die Adhäsionsplatte verlangt. Ich hatte mich anfangs ebenfalls der Adhäsionsplatten zu meinen Versuchen bedient, und zwar genau mit demselben Handgriff, der drei Stellschraubchen, die Buys-Ballot beschreibt, aber das Verfahren wieder aufgegeben.

Buys-Ballot hat, als er seine Dissertation 1844 schrieb, meine und Sondhaufs's Arbeit in *Erdm. Journ.*, 1841, nicht gekannt, was bei einem Ausländer leicht zu erklären ist, und daher meinen nur beiläufigen Beobachtungen in der Cohäsionslehre eine Aufmerksamkeit zugewendet, die ich dankbar anerkenne, aber doch lieber in Beziehung auf die genauere Untersuchung in *Erdm. Journal* gesehen hätte. Auf einige seiner theoretischen Bemerkungen werde ich noch zurückkommen.

Artur (*Traité élémentaire de la capillarité*, 286, pp. 8. 1842) bestreitet die Theorie von Laplace und Poisson, und giebt an ihrer Stelle eine andere, welche mir, wie ich gestehen muß, unverständlich war. Seine Versuche, so weit sie sich auf unsere Aufgabe beziehen, sind sehr roh. Er stellte seine Röhren in die erhitzte Flüssigkeit, und fand zwar, wie ich selbst i. J. 1834, eine beträchtliche Abnahme in der Höhe der Säule, konnte aber natürlich ihre Gröfse nicht genau bestimmen. Seine Correctionsweise ist ganz willkürlich, indem er dabei den Radius der Röhren um eine gewisse Gröfse vermindert, welche einer, nach seiner Meinung, fest mit der inneren Wand verbundenen Flüssigkeitsschicht entspricht. Seine ganz unkritische Arbeit würde auch, wenn sie nicht viel jünger als die unsrigen wäre, keine Berücksichtigung verdienen.

Die neueste der hierher gehörigen Arbeiten ist C. Brunner's Untersuchung über die Cohäsion der Flüssigkeiten, *Poggend. Annal.*, 1847, Bd. 70, S. 481. Sie enthält eine Reihe von Beobachtungen an Wasser, Aether und Olivenöl, die in dem Laboratorium von Magnus angestellt sind. Sein Apparat war von dem meinigen verschieden. Eine

enge Röhre tauchte in die Flüssigkeit eines weiten, von einem Oelbade umgebenen Gefäßes. In diesem wurde die Höhe der Flüssigkeit durch einen Metallstift, in der Röhre durch unmittelbares Ablesen, beides vermittelt eines genauen perpendicularen Maafsstabes mit Mikroskop bestimmt.\* Er bedauert, die Abhandlung von Sondhaufs von 1841 erst nach der Vollendung seiner Arbeit kennen gelernt zu haben. Die Abhandlung von Hildebrand, die der seinigens ebenfalls über zwei Jahre voranging, ist ihm ganz unbekannt geblieben. Es ist natürlich, dafs Gelegenheitsschriften dieser Art nicht bekannt werden; aber ich glaubte doch durch die Abhandlung in Erdmann's Journal von 1841, die nicht nur den wesentlichen Inhalt der Sondhaufs'schen Dissertation, sondern auch eine sehr bedeutende Anzahl neuer Beobachtungen enthält, für die Verbreitung unserer Arbeit, wenigstens in Deutschland, hinlänglich gesorgt zu haben. Ich theile sein Bedauern, weil er dann wahrscheinlich, statt schon früher gefundene Resultate zu bestätigen, seine Aufmerksamkeit auf neue, noch nicht untersuchte Körper gerichtet hätte. Auch würde er dann wohl seinen Apparat anders eingerichtet haben. Denn da sein Bad nicht durchsichtig war, so konnte die Haarröhre nie ganz eingetaucht werden, und daher auch nicht die Temperatur des Bades und der Flüssigkeit im Gefäße haben. Die Beobachtungen folgen bei ihm viel zu rasch auf einander, so dafs die verschiedenen Theile des Apparats, das Bad, die Röhren, das Thermometer unmöglich eine gleichförmige Temperatur angenommen haben konnten. Indessen ist dieses ein Fehler, der bei Untersuchungen dieser Art fast allgemein begangen wird, und den auch ich selbst erst in den späteren Beobachtungsreihen vermieden habe.

Ich habe für die folgenden Abschnitte sowohl die von Hildebrand in seiner Abhandlung benutzten Beobachtungen, als auch die später angestellten auf die mir jetzt am zweckmäfsigsten erscheinende Weise neu reducirt, und werde, um diesen Theil der Physik vollständiger geben zu können, auch die schon in Erdm. Journal mitgetheilten Beobach-

tungen, auf gleiche Weise reducirt, im Auszuge aufnehmen. Für einige Einzelheiten der Beobachtung und einiges Theoretische verweise ich jedoch auf *meine Cohäsionslehre*, S. 46 bis 135, im Auszuge, aber mit einigen Versuchen vermehrt, \*Poggend. Annal., 1836, Bd. 37, S. 409 bis 420, und die oben erwähnte Abhandlung in Erdm. Journal, 1841.

#### Der Apparat.

Die ersten, von Sondhaufs beschriebenen Versuche ausgenommen, bedienten wir uns stets des folgenden Apparats. Der erste Theil desselben bestand aus einer Heberöhre mit Armen von ungleicher Weite, welche den zu untersuchenden Stoff enthielt, und in dem Deckel einer gläsernen Wanne befestigt war. Die Wanne war mit einer durchsichtigen, als Bad dienenden Flüssigkeit gefüllt.

*A* ist die aus einem Stück geblasene Wanne zum Bade, etwa 130 bis 170 Mm. hoch, 130 Mm. breit und 50 Mm. tief. Die langen Wände haben möglichst ebene Flächen. Der Boden und die schmalen Wände sind abgerundet. Wem der von englischen Physikern gebrauchte Kitt zu Gebote steht, würde vielleicht besser thun, die breiten Wände aus Spiegelglas zu nehmen; indessen habe ich mich überzeugt, dafs die Unebenheiten der Wanne keinen merklichen Einfluß auf die Beobachtungen hatten. Siehe Fig. 5, Taf. I.

*B* ein Sandbad, in dem die Wanne stand, und das von den Säulen *C* und *D* getragen wurde.

An der Säule *D* war der starke Draht *E* mit der Wein-  
geistlampe *F*, die auf und ab gerückt und um *E* gedreht, daher schnell entfernt werden konnte. Bei starker Erhitzung wurde die Lampe *F* durch eine andere, mit drei Argand'schen Flammen auf einem gemeinsamen Weingeistbehälter ersetzt. Jede der Flammen konnte verstärkt und geschwächt, und dadurch die Hitze des Apparats sehr leicht regulirt und beliebig lange auf einer fast constanten Temperatur erhalten werden. Aber diese Einrichtung hat den Nachtheil, dafs sich die Lampe selbst leicht erhitzt und nur mit Mühe kalt erhalten werden kann. Ein kleiner Ofen mit einer Vor-

richtung zu reguliren wäre besser; aber diesen konnte ich bei der Einrichtung meines Arbeitszimmers nicht anwenden.

Auf der Wanne lag ein hölzerner, an den Drähten *HH*, von den Säulen *II* getragener Deckel. Er hatte mehrere Löcher, in denen mittelst Korkpfropfen die in das Bad zu tauchenden Röhren und Thermometer befestigt wurden. Dafs diese Deckel sich durch die Hitze etwas warfen, die Röhren daher um ein Paar Linien höher oder niedriger standen, war für die Beobachtungen, welche sich blofs auf die Unterschiede unter den Höhen bezogen, ohne Nachtheil.

Die vier Säulen *CDII* lassen sich in einer Fuge *K* des Brettes *L* hin- und herschieben, und leicht festschrauben.

Es waren mindestens zwei Thermometer, *b*, *b*, das eine in der Nähe der schmalen Wand, das andere in der Mitte in passender Höhe angebracht. Die Flüssigkeit wurde vermittelst eines breiten, an dem Stiele *G* befestigten Blechstücks oft durchrührt, und die Beobachtungen immer nur angestellt, wenn die Temperatur nahe constant war. Dieses ist von der gröfsten Wichtigkeit, denn die von der mangelhaften Beobachtung der Temperatur herrührenden Fehler sind gröfser als alle anderen zusammengekommen, und selbst die trefflichen Beobachtungen von Pierre über den Einflufs der Temperatur auf das Volumen lassen in dieser Beziehung einiges zu wünschen übrig. Bei der geringen Weite der Heberöhren läfst sich jedoch die Temperatur leichter in Uebereinstimmung mit der des Bodens bringen, als wenn statt der Röhre ein Gefäfs von einigen Zollen Weite angewendet worden wäre.

Die Flüssigkeit des Bades bestand, je nach dem Grade der Wärme oder Kälte, den man zu haben wünschte, aus Wasser oder Salzlösungen verschiedener Art. Für höhere Temperaturen nahm ich Chlorzink oder salpetersaures Ammoniak. Die Wahl war sehr beschränkt, weil die meisten Flüssigkeiten, die man als Bad anwenden kann, theils undurchsichtig sind, theils leicht erstarren oder siedend.

Der zweite Theil des Apparats war ein sogenanntes Kathetometer, aber viel kleiner als die gewöhnlichen. An

dem mit Stellschrauben versehenen Gestelle *M* läßt sich der Maafsstab *P* auf- und abrücken. An der Fassung der oberen Schraube hängt ein Loth, das in ein Zeichen der unteren einspielt, so dafs die perpendiculäre Lage des Maafsstabes auch dann gesichert blieb, wenn die Säule des Gestelles etwas geneigt war.

*Q* ein Nonius, der noch eine Schätzung von 0,01 Mm. zuliefs, war mit dem Fernrohr *N* verbunden und durch Schrauben einer sehr feinen Bewegung fähig. Das Fernrohr stand von den zu beobachtenden Röhren etwa 200 Mm. ab, und lag in Spitzen, damit es auch in einer horizontalen Ebene um einige Grade rechts und links gedreht werden konnte.

#### Die Kalibrirung der Röhren.

Die Röhren, in welche die zu untersuchende Flüssigkeit kam, hatten, so weit man es unter der Lupe sehen konnte, einen kreisförmigen Querschnitt. Bei den weiteren Röhren war die auf diese Weise nicht zu erkennende Abweichung ohne Einflufs auf die Resultate. Bei den engen Röhren dagegen ist sie es allerdings nicht.

Der Durchmesser der weiteren Röhren wurde bestimmt, indem die Röhren unten zugeschmolzen, und abgewogene Mengen Quecksilber, etwa 20 Grm., nach und nach eingetragen wurden. Der Raum, den dieses Gewicht einnahm, und die Entfernung der Quecksilberhöhen von einem Feilstriche auf der Röhre wurde mit dem Kathetometer gemessen. Die Abweichungen, die sich dabei vor der Cylinderform ergaben, konnten nach Umständen vernachlässigt oder berücksichtigt werden.

Mühsamer war die Kalibrirung der engen Röhren, von denen keine so weit cylindrisch war, dafs man die Abweichung vernachlässigen durfte und viele gar nicht benutzt werden konnten. Ich nahm dazu stets ganz neue, 3 bis 4 Fufs lange Stücke, durch welche ich eine kurze Quecksilbersäule führte und ihre Länge maafs. Dann füllte ich fast die ganze Röhre mit Quecksilber, und bestimmte die Länge

der Säule und dann ihr Gewicht. Aus diesen beiden Operationen konnte die relative Weite der einzelnen Theile der Röhre und der mittlere absolute Querschnitt berechnet werden. Um aber daraus den Querschnitt und Radius eines jeden Theils der Röhre kennen zu lernen, war es nöthig eine Art Integration vorzunehmen, nämlich  $\int r^2 dl = R \cdot L$ , wenn  $r$  und  $l$  Radius und Länge der einzelnen Theile der Röhre,  $R$  und  $L$  dieselben Werthe für das längere, mit dem abgewogenen Queksilber gefüllte Stück war. Dieses geschah am besten graphisch. Dann wird die lange Röhre in Stücken von passender Gröfse zerschnitten, und für eine jede dieser kurzen Röhren eine kleine Hülftabelle entworfen. Ich will nicht behaupten, dafs unsere Beobachtungen in allen Punkten so genau waren, dafs diese Correctionen der Weite kurzer und fast cylindrischer Röhren immer nothwendig gewesen wären, indessen sind diese bei den gelungenen Versuchen sogar bei ausgesuchten Röhren selten zu vernachlässigen.

Die weiten Röhren hatten ungefähr 6 Mm., die engen 0,3 Mm. Radius, doch war es zuweilen zweckmäfsig, ziemlich abweichende Dimensionen zu wählen.

Die weiten Röhren konnten in der Regel gereinigt und zu mehreren Versuchen verwendet werden; bei den engen ist dieses selten der Fall. Man mufste beinahe zu jedem neuen Versuche, insbesondere mit einer neuen Flüssigkeit, die enge Röhre abbrechen und eine neue anschmelzen. Dieses wiederholte Anschmelzen und Abbrechen könnte erspart werden, wenn man die enge Röhre genau in die Axe der weiteren hielt. In dem dadurch entstehenden ringförmigen Raume steigt die Flüssigkeit so hoch wie in einer Röhre auf, deren Radius die Differenz des *äußeren* Radius der engeren und des inneren der weiteren Röhre ist. Aber wenn diese Röhre nicht viel weiter als die von mir angewendete, also etwa 6 bis 7 Mm. Radius ist, so ist der Meniscus weit schwerer zu beobachten als in kreisförmigen Röhren, die Stellung in der Axe mufs ganz genau seyn, Abweichungen von der Kreisform werden stärker. Und

will man dieses vermeiden, indem man die äußere Röhre weiter nimmt, so wird dadurch eine größere Menge Flüssigkeit nothwendig, und die größte Schwierigkeit bei diesen Beobachtungen, die Gleichförmigkeit der Temperatur zu erhalten, noch verstärkt.

Die Thermometer waren sämmtlich auf eine der Bessel'schen ähnliche Weise kalibriert, und überdies der Frier- und Siedpunkt, deren Lage sich, wenn sie hohen Temperaturen ausgesetzt waren, etwas verändert hatte, oftmals bestimmt. Natürlich bedurfte jedes Thermometer einer Hilfstabelle.

#### Die Beobachtungsweise.

Ein System von festen Körpern ist bekanntlich oft in Ruhe, auch wenn das von der Schwere und anderen bewegenden Kräften abhängige statische Gleichgewicht nicht stattfindet. Die Ursache liegt in der Reibung. Man muß um ein von der Reibung unabhängiges Gleichgewicht zu erlangen, die Körper etwas bewegen, sie um die Lage des Gleichgewichts oscilliren lassen, und erlangt dieses alsdann um so genauer, je mehr man die Wirkungen der Reibung beseitigt hat. Bei dem Aufsteigen der Flüssigkeit in Röhren oder bei der Bildung von Tropfen finden ganz ähnliche Erscheinungen statt. Sie kann zu hoch und zu niedrig stehen, und um die Lage zu erlangen, bei welcher die Schwere mit der Synaphie im Gleichgewicht ist, muß man die Flüssigkeit über den Körper hinführen, und dieser darf dieser Bewegung kein beträchtliches Hinderniß entgegensetzen. Dieses ist nun der Fall, wenn er leicht benetzbar oder benetzt ist. Ueber ganz neue Röhren zieht sich das Wasser mit derselben Leichtigkeit, wie Weingeist oder Oel, aber an der Luft, besonders wenn sie mit öligen Dünsten gefüllt ist, überziehen sich alle Körper, Wasser, Glas und Platin, mit einer Schicht eines fremden Körpers, die zwar sehr dünn und unsichtbar, aber dennoch durch eine Menge von Erscheinungen kenntlich ist, die theils in das Gebiet



der Cohäsion, theils in das des Chemismus und der Electricität gehören. Den nachtheiligen Einfluß dieser Schicht auf die Benetzung muß man durch Neigen oder Einsenken der Röhren, wodurch die Flüssigkeit vorübergehend zu steigen gezwungen ist, möglichst zu beseitigen suchen.

Eine zweite Ursache, welche eine häufige Bewegung der Flüssigkeit in den Röhren nothwendig macht, sind die Veränderungen, die sie an der Luft erleidet. Sie zieht bald Wasser aus der Luft an, bald dampft sie Wasser oder andere flüchtige Bestandtheile aus. Nicht selten zersetzt sich sogar die Flüssigkeit durch eine ebenfalls zur Cohäsion gehörige Erscheinung, durch die Diffusion, indem sich der leichter benetzende Bestandtheil der inneren Wand der Röhre leichter entlang zieht, wie der andere. Indessen lassen sich die Folgen dieser Processe durch ein vorsichtiges Verfahren unschädlich machen. Auch ist die dünne Schicht einer abweichend zusammengesetzten Flüssigkeit, welche sich auf der Oberfläche der flüssigen Säulen bilden kann, ohne Nachtheil, so lange ihre Dicke ganz unbedeutend ist, indem, nach Poisson (*Theorie de l'action capillaire*, p. 142), die Summe der Gewichte beider Flüssigkeiten in der Röhre von dem Gewichte der unteren, wenn diese allein in der Röhre ist, nicht verschieden ist.

Man kann, wenn die Röhren ganz unbeweglich seyn sollten, die Flüssigkeit auch durch Hineinstellen eines Glasstäbchens in Bewegung setzen. Da man jedoch stets die Höhe der Flüssigkeit in beiden Schenkeln rasch nach einander beobachtet, so schadet es nicht, wenn auch die Röhre nicht ganz in die frühere Lage zurückgebracht wird, auch nicht einmal wenn ihre Stellung ein wenig von der Verticalen abweichen sollte, indem der Unterschied in der Höhe nicht von der Menge der Flüssigkeit, sondern ganz wie bei communicirenden Röhren nur von dem verticalen Unterschiede abhängt, und dieser auch nur gemessen wird. Nur bei einer weit größeren Abweichung, als in den Versuchen vorkommen könnte, würde die Gestalt des Meniscus durch die Neigung beträchtlich verändert werden. Ei-

nige nothwendige Handgriffe habe ich schon (Erdm. Journ., Bd. 23, S. 410) beschrieben.

#### Die Reduction der Beobachtungen.

Eine die Röhre benetzende Flüssigkeit endigt sich, wie bekannt, in einer concaven Fläche, die in engen Röhren, wie die, welche zu unseren Versuchen dienten, beinahe eine Halbkugelfläche ist, in einer weiten Röhre zwar ebenfalls die Wände berührt, aber flacher ist wie die Kugel. Die Höhe des Meniscus in der engen Röhre ist daher  $=r$ , wenn  $r$  der Radius ist, zu setzen, und  $s$  ein Volum  $=\frac{2}{3}\pi r^2$ . Wenn  $h$  die Höhe der Flüssigkeit in der Axe ist, so ist die *reducirte* Höhe  $=h + \frac{1}{3}r$ .

Die Gestalt des Meniscus in der weiten Röhre ist dagegen zugleich von dem Radius  $R$  und der Synaphie abhängig, und diese könnte sogar aus der Höhe des Meniscus berechnet werden, wenn nicht sehr kleine Unterschiede in ihr schon einen sehr merklichen in der Synaphie voraussetzten. Laplace und Poisson haben die Höhe des Meniscus für die zwei Fälle berechnet, wo der Radius sehr klein gegen die Constante der Synaphie ist, und da wo er umgekehrt sehr groß dagegen ist. Die Poisson'sche Gleichung läßt sich in dem zweiten Falle zum Behufe der Rechnung am bequemsten in die folgende Form bringen <sup>1)</sup>:

$$m = 0,414 \sqrt{S} + R$$

$$H' = \sqrt{S} + 0,305 \cdot S : R$$

$$2 \log H = 1,086 + \frac{1}{2} \log S + \log m - \frac{m}{\sqrt{S}} 1,228,$$

wenn  $S=a^2$  von Poisson die unten oft vorkommende Constante ist,  $R$  der Radius,  $H'$  und  $H$  die Höhen der Flüssigkeit an der Wand und in der Axe der Röhre, so daß die Höhe des Meniscus  $K=H'-H$  ist. Nach dieser Formel habe ich eine Tabelle über die Größe des Meniscus für den ganzen Umfang der angewendeten Röhren und Flüssigkeiten berechnet; aber für Röhren von 3 bis 7 Mm. Ra-

1) Sie steht schon in Erdmann's Journal, Bd. 23, S. 417, aber durch Schreib- und Druckfehler so entstellt, daß ich sie hier wiederholen muß.

dies, die ich gewöhnlich angewendet habe, stimmt die Beobachtung mit dieser Rechnung nicht überein. Ein Versuch, den ich machte, um die annähernden Werthe für den Meniscus unter den Umständen; meiner Beobachtungen aus den ursprünglichen Gleichungen zu berechnen, führte auf so weitläufige Rechnungen, daß ich ihn aufgeben mußte. Ich habe es daher vorgezogen, den Meniscus unmittelbar zu beobachten, und sein Volumen unter der jedenfalls von der Wirklichkeit wenig abweichenden Voraussetzung zu berechnen, daß er die Gestalt eines die Wände der Röhren berührenden Halb-Sphäroïds sey.

Das Volumen dieses Halb-Sphäroïds, dessen Höhe  $= K = H' - H$  ist, ist also  $= \frac{2}{3} K R^2$ .

Die reducirte Höhe der Flüssigkeit in der weiten Röhre also:

$$= H + \frac{1}{3} K = H' - \frac{2}{3} K.$$

Wenn also  $H$ ,  $H'$  und  $h$  unmittelbar beobachtet sind, und man nennt  $S$  die reducirte Höhe der Flüssigkeit in einer cylindrischen Höhe von 1 Mm. Radius, so ist:

$$S = \frac{Rr}{R-r} [h - H + \frac{1}{3} r - \frac{1}{3} K].$$

Dieser Werth  $S$  wurde nun für jede einzelne Beobachtung berechnet. Ich werde ihn in der Folge als Maafs der Synaphie annehmen.

Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Querschnitt der Röhre vollkommen kreisförmig sey. Wenn er es nicht ist, so wird die Flüssigkeit in ihr höher stehen als bei einer kreisförmigen Röhre von gleichem Querschnitt, und man wird für die Synaphie einen zu hohen Werth erlangen. Nun läßt sich zwar bei Haarröhrchen die Gröfse des Querschnitts mit hoher Genauigkeit bestimmen; aber in seiner Gestalt können Abweichungen zurückbleiben, welche auf das Resultat von bemerklichem Einfluß sind. Haarröhrchen einfach in ein Gefäß getaucht, oder als Arm eines Heberrohrs sind daher zur Bestimmung des absoluten Werthes der Synaphie nicht geeignet. Man müßte dazu entweder zwei parallele Platten wählen, die in den Händen eines guten Beob-

achters eine hinlängliche Genauigkeit geben würden, oder wie Gaußs (*Princip. generalia theoriae figurae fluidorum*, 1830, p. 52) vorschlägt, die Höhe der Luftblasen messen, die sich zwischen einem schwach concaven Glase und der Oberfläche einer Flüssigkeit bilden.

Aber für meinen Zweck ist dieser Mangel der Haarröhren ganz ohne Einfluß. Ich wollte nicht den absoluten Werth der Synaphie, sondern nur seinen *relativen* in verschiedenen Temperaturen kennen lernen, und dieser bleibt unverändert, auch wenn der Querschnitt der Röhre, der für eine ganze Reihe von Beobachtungen fast identisch ist, ein wenig vom Kreise abweicht. Auch ein geringer Fehler in der Correction des Meniscus ist, wie die Formel zeigt, ohne Bedeutung für die Verhältnisse der Synaphie, wenn er auch für die absoluten Werthe derselben nicht vernachlässigt werden darf.

#### Die Interpolation.

Die Thermometer wurden abgelesen, wenn die Temperatur am gleichförmigsten zu seyn schien; daß es ganze Grade oder gar eine durch fünf oder zehn theilbare Anzahl von Graden seyn sollten, darauf wurde natürlich nicht der geringste Werth gelegt. Es wurden unmittelbar Zehntelgrade bestimmt, und durch die niemals überflüssigen Correctionen wegen der Theilung und der Form der Röhren kamen stets Hundertelgrade in die Rechnung. Die Intervalle der einzelnen Beobachtungen, obgleich nicht sehr verschieden, waren daher immer noch ziemlich ungleichförmig vertheilt. Dazu kam noch, daß die Beobachtungen fast ohne Ausnahme aus zwei Reihen der auf- und der absteigenden Temperatur bestanden, und gewöhnlich auch zwei oder mehrere von einander unabhängige Reihen beobachtet waren. Es war daher, wenn man eine Tabelle berechnen wollte, nothwendig, die Beobachtungen zu interpoliren.

Dieses kann graphisch oder durch die Rechnung geschehen. Wenn die Gestalt der Formel schon bekannt ist, wenn man z. B. wüßte, daß:

$$S = A + Bt + Ct^2$$

wäre, und man blofs  $A$ ,  $B$ ,  $C$  zu bestimmen hätte, so müßte man diese Gröfse nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnen. Aber dieses ist in der Physik sehr selten der Fall, und eine solche Gleichung mit aufsteigenden Potenzen ist immer nur als der Ausdruck einer irrationalen Gröfse anzusehen, deren wahre Gestalt noch unbekannt ist. Zwischen gewissen Gränzen weicht diese Formel so wenig von den Beobachtungen ab, dafs man sich ihrer bei der Berechnung der Zwischenwerthe bedienen kann. Für andere Gränzen erlangen die Constanten einen andern Werth, und man darf sich der Formel niemals für Werthe von  $t$  bedienen, die beträchtlich entfernt von den Gränzen der Beobachtungen sind, aus denen sie abgeleitet ist. Diese Bemerkungen wären ganz unnöthig, wenn nicht noch jetzt sonst umsichtige Physiker den unverzeihlichen Fehler begingen eine Interpolationsformel für den Ausdruck eines Naturgesetzes zu halten, und selbst Maxima und Minima für ganz fremdartige Bedingungen herauszurechnen.

Ich bin, wo ich die Formeln berechnet habe, niemals über die zweite Potenz von  $t$  (der Temperatur) hinausgegangen. Die Berechnung einer beträchtlichen Anzahl nicht periodischer Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate wird, wo die Anzahl der Glieder gröfser ist als zwei, so mühsam, dafs man sie nur bei sehr genauen Versuchen und bei der Aussicht, dadurch das wahre Naturgesetz zu finden, vornehmen mag. Wo eine Formel für den ganzen Umfang der Beobachtungen nicht ausreicht, ist es besser ihrer zwei zu berechnen.

Uebrigens gewährt die graphische Methode fast dieselbe Sicherheit für die Richtigkeit der Zwischenwerthe. Man trägt alle Beobachtungen in ein Netz von passendem Umfange ein, und zieht eine solche Linie hindurch, welche sich dem Augenscheine nach möglichst wenig von den einzelnen Beobachtungen entfernt. In einigen Fällen, wo die Anzahl der Beobachtungen sehr grofs war, habe ich beide Methoden so combinirt, dafs ich die Werthe von 5 zu 5

Graden graphisch bestimmte, und diese Werthe dann durch eine strenge Rechnung mittelst einer Formel verband.

#### Die Anordnung der Tabellen.

Die Tabellen enthalten die Werthe, welche verschiedene, von der Cohäsion der Flüssigkeit abhängige Größen bei verschiedenen Temperaturen ( $t$ ) annehmen.

$P$  ist das specifische Gewicht, das heist, das Gewicht eines Cubikcentimeters entweder nach den Beobachtungen Anderer, besonders nach Pierre, wenn diese vorhanden waren, oder nach Beobachtungen, die wir selbst angestellt haben, und die ich in der Folge genau beschreiben werde.

$S$  ist die schon oft angeführte Constante der Synaphie, nämlich die reducirte Höhe der Flüssigkeit in einer Harröhre von 1 Mm. Radius. Für jede andere Röhre von dem Radius  $r$  würde die reducirte Höhe  $= S : r$  seyn.

$C = \sqrt{2S}$  ist dem  $a$  von Poisson proportional. Es ist die reducirte Dicke der Schicht Flüssigkeit, welche im Momente des Abreissens zwischen der Adhäsionsplatte und dem Spiegel der Flüssigkeit ist; die wirkliche Dicke der Schicht ist, sobald die Platte nicht sehr klein ist, fast constant, und kommt, je größer diese ist, um so genauer mit  $C$  überein.

$M = \frac{P}{m} \sqrt{2S}$  ist das was ich (Cohäsionslehre, S. 70) die *Gewichtssynaphie* oder den *Modulus* der Synaphie genannt habe. Es ist das reducirte Gewicht, welches eine Adhäsionsplatte tragen kann, den Druck der Atmosphäre als Einheit genommen;  $m = 10315$  Mgrm. ist der Druck der Atmosphäre von 760 Mm. auf 1 Quadratmillimeter,  $m : P$ , also die Höhe einer Flüssigkeitssäule, deren Druck gleich einer Atmosphäre ist.

Jede Tabelle besteht aus zwei Theilen. In dem ersten sind die Werthe von  $P$ ,  $S$ ,  $C$  und  $M$  bei  $0^\circ = 1$  gesetzt, also nur *relativ*. Sie gehen stets von  $10^\circ$  zu  $10^\circ$ . In dem zweiten sind die wirklichen Werthe jener Größen selbst von  $25^\circ$  zu  $25^\circ$  gegeben, und zwar  $S$  und  $C$  in Millime-

tern, und  $M$  in Millionteln Atmosphären. Diese Werthe können, aus den oben angegebenen Gründen, nur auf Annäherung Anspruch machen.

# I. Wasser.

## 1) Relative Werthe.

$t^{\circ}$ C.	Spec. Gew.	$S$ .	$C$ .	$M$ .
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	1,0000	0,9820	0,9910	0,9909
20	0,9984	638	817	802
30	959	453	723	683
40	925	268	627	555
50	883	080	529	418
60	832	0,8891	429	271
70	776	699	327	118
80	715	505	222	0,8959
90	650	310	116	797
100	582	113	007	631

## 2) Absolute Werthe.

0	0,9999	15,366	5,544	537,5
25	972	14,668	5,413	523,8
50	882	13,952	5,282	506,2
75	745	13,218	5,141	485,9
100	581	12,466	4,993	463,9

Das spezifische Gewicht ist aus den Beobachtungen von Pierre berechnet, nach welchen ich später eine vollständige Tabelle geben werde.

Die Werthe von  $S$  sind nach der Formel

$$S = 1 - 0,001794 t - 0,00000093 t^2$$

berechnet. Nicht sehr abweichend ist die einfachere:

$$S = 1 - 0,001875 t.$$

Die Constanten habe ich aus Sondhaufs und meinen bei dem Wasser sehr zahlreichen und gut stimmenden Beobachtungen zwischen  $-205^{\circ}$  und  $93^{\circ},4$  C. nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.  $C$  und  $M$  sind dann einzeln aus den entsprechenden Werthen von  $S$  und  $P$  gefunden.

Die Veränderung von  $S$  sowohl als von  $C$  und  $M$  ist

weit stärker als im specifischen Gewicht, und zwar stets beschleunigt. Eine Curve für  $S$ , wo  $t$  den Abscissen entspricht, würde daher die Höhlung stets der Abscissenlinie zukehren.

Schon die Tabelle zeigt, daß die Synaphie, deren Gang fast geradlinig ist, ganz andere Gesetze befolgt, als das specifische Gewicht, dessen Veränderungen mit der Höhe der Temperatur sehr rasch zunehmen, und das sogar den in dem ganzen Gebiete der Wärmelehre bis jetzt einsam dastehenden Falle eines Maximums bei etwa  $4^{\circ}$  C. zeigt. Es war daher zu erwarten, daß die Synaphie kein solches Maximum zeigte, und dieses ergab sich schon aus den im Anfange 1841 von Hrn. Sondhaufs bekannt gemachten Beobachtungen, und noch vollständiger aus einer kleinen unmittelbar aus den Beobachtungen abgeleiteten, noch unter den Frierpunkt hinabgehenden Tabelle, die ich bald nachher in Erdmann's Journal, a. a. O., S. 422, mitgetheilt habe, und von der die folgende ein Auszug ist:

$t^{\circ}$ C.	$S$ .	$t^{\circ}$ C.	$S$ .	$t^{\circ}$ C.	$S$ .
-2,5	1,0114	+1,0	0,9984	5,0	0,9940
2,0	079	2,0	972	6,0	929
1,0	032	3,0	961	7,0	917
0,0	000	4,0	950	8,0	906

Auch Hr. Brunner hat das Wasser, aber nur von  $0^{\circ}$  bis  $82^{\circ}$  beobachtet, und seine Angaben stimmen, so weit sie reichen, mit den unsrigen überein.

## II. Terpenthinöl.

Dieses und die folgenden Oele waren von Hrn. Duflos durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium gereinigt und wasserfrei; doch ist es, nach der Höhe des specifischen Gewichts zu schliessen, wahrscheinlich, daß sie mit der Zeit etwas Wasser aufgenommen haben. Alle diese Oele hatten die Eigenschaft, daß sich aus ihnen, wenn man sie erhitze, ein permanentes Gas entwickelte, und ein Auskochen in der Thermometerröhre, in der sie zur Bestimmung der Ausdehnung des Volumens gebracht waren, unmöglich



machte. Ihr Kochen war in der That nur eine Zersetzung in isomere Körper. Meine Absicht, vollkommen homogene Körper zu beobachten, wurde also nicht erreicht, und war auch mit den mir in Breslau zu Gebote stehenden Hilfsmitteln nicht zu erreichen. Indessen wird doch das Verhalten der folgenden Körper, welche bei einer übereinstimmenden elementaren Zusammensetzung chemisch verschieden waren, einiges Interesse gewähren.

1) Relative Werthe des Terpenthinöls.

t° C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9915	0,9777	0,9888	0,9803
20	828	551	777	604
30	741	321	657	407
40	653	088	533	203
50	565	0,8852	409	0,8999
60	476	612	280	794
70	386	369	148	586
80	296	122	012	378
90	205	0,7872	0,8872	167
100	114	618	728	0,7955
110	023	361	580	743
120	0,8931	101	427	526
130	840	0,6837	269	309
140	748	570	106	091

2) Absolute Werthe.

0	0,8902	6,705	3,662	316,1
25	711	327	557	300,5
50	515	5,935	445	284,5
75	315	629	325	268,1
100	113	108	196	251,4
125	0,7910	4,773	057	234,5

Die Veränderungen des specifischen Gewichts sind von uns selbst bestimmt.  $S$  ist nach der Formel

$$S = 1 - 0,0022106 t - 0,00000171 t^2$$

berechnet. Die Beobachtungen gingen von 17° bis 137°, von denen bereits ein Theil in Hildebrand's Dissertation benutzt ist. Wenig davon verschiedene Werthe giebt

$$S = 1 - 0,0024656 t \text{ und für } 0^\circ = 6,76$$

die mittlere Veränderung der Synaphie über  $100^{\circ}$ , die von  $100^{\circ}=1$  gesetzt, ist:

$$S = 1 - 0,003350 t.$$

$M$  ändert sich der Temperatur beinahe proportional.

### III. Citronenöl erster Art.

#### 1) Relative Werthe.

$t^{\circ}$ C.	Spec. Gew.	$S$ .	$C$ .	$M$ .
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9913	0,9728	0,9864	0,9777
20	825	466	729	559
30	737	214	599	347
40	648	0,8972	472	139
50	558	740	349	0,8936
60	469	518	229	739
70	378	307	114	548
80	288	105	003	361
90	197	0,7914	0,8896	181
100	106	732	793	007
110	015	561	695	0,7839
120	0,8923	400	602	676

#### 2) Absolute Werthe.

0	0,8380	7,10	3,768	306,2
25	197	6,63	642	289,4
50	010	6,21	523	273,6
75	0,7821	5,83	413	258,9
100	631	5,49	313	245,2
125	440	5,27	225	232,1

Die Veränderungen des specifischen Gewichts sind von uns selbst bestimmt.  $S$  ist nach der Formel

$$S = 1 - 0,002771 t + 0,00000503 t^2$$

berechnet. Die Beobachtungen gingen von  $17^{\circ}$  bis  $125^{\circ}$ . Fast eben so gut stimmt

$$S = 1 - 0,002405 t \text{ und für } 0^{\circ} 7,23 \text{ Mm.}$$

Die mittlere Veränderung der Synaphie über  $100^{\circ}$ , die von  $100^{\circ}=1$  gesetzt, ist:

$$S = 1 - 0,003170 t.$$

#### IV) Citronenöl zweiter Art.

Das früher untersuchte Citronenöl hatte sich mit der Zeit etwas verändert, sein spec. Gewicht war gestiegen.

## 1) Relative Werthe.

$t^{\circ}$ C.	Spec. Gew.	$S$ .	$C$ .	$M$ .
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9920	0,9759	0,9879	0,9799
20	836	518	756	596
30	751	277	632	392
40	0,9663	0,9036	0,9506	0,9185
50	573	0,8794	378	0,8977
60	481	553	248	768
70	387	312	117	558
80	291	071	0,8984	346
90	193	0,7830	849	135
100	095	589	711	0,7923
110	0,8995	348	571	710
120	894	107	430	498

## 2) Absolute Werthe.

0	0,8661	6,880	3,709	311,5
25	483	466	596	295,8
50	291	050	479	279,6
75	088	5,635	357	263,3
100	0,7877	221	231	246,8
125	659	4,807	100	230,2

Die Veränderungen des specifischen Gewichts sind von uns selbst bestimmt.  $S$  ist nach der Formel

$$S = 1,0000 - 0,002411 t$$

berechnet. Die Beobachtungen lagen zwischen  $20^{\circ}$  und  $110^{\circ}$ . Etwas besser stimmt

$$S = 1,0000 - 0,002018 t - 0,00000339 t^2 \text{ mit } S = 6,95 \text{ Mm. für } t = 0^{\circ}.$$

## V. Petroleum.

Die Bereitung und die Zusammensetzung war derjenigen des Terpenthinöls ähnlich. Das Steinöl einiger Chemiker, von 0,753 specifischem Gewicht, das bei  $85^{\circ}$  siedet, ist ein anderer Körper.

## 1) Relative Werthe.

$t^{\circ}$ C.	Spec. Gew.	$S$ .	$C$ .	$M$ .
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9911	0,9747	0,9871	0,9783
20	818	501	747	570
30	726	260	623	359

t° C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
40	0,9632	0,9026	0,9495	0,9146
50	538	0,8797	379	0,8946
60	443	575	260	744
70	348	358	142	546
80	250	148	023	348
90	155	0,7945	0,8913	161
100	059	746	801	0,7973
110	0,8962	0,7554	0,8691	0,7789
120	865	368	584	609
130	768	188	478	434

## 2) Absolute Werthe.

0	0,8467	6,949	3,728	306,1
25	274	518	611	289,7
50	076	113	496	273,8
75	0,7874	5,735	387	258,6
100	670	383	281	244,0
125	465	057	180	230,2

Die Veränderungen des specifischen Gewichts sind von uns selbst bestimmt. S ist nach der Formel:

$$S = 1,0000 - 0,0025572 t + 0,00000303 t^2$$

berechnet. Die Beobachtungen lagen zwischen 17° und 128°. Die mittlere Gröfse der Werthe von S über 100, der bei 100° = 1 gesetzt, ist:

$$S = 1,0000 - 0,002644 t.$$

## VI. Alkohol.

## 1) Relative Werthe.

t° C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9902	0,9799	0,9899	0,9802
20	799	581	788	591
30	696	347	668	374
40	592	095	537	148
50	486	0,8827	395	0,8912
60	380	541	242	669
70	268	239	077	412

## 2) Absolute Werthe.

0	0,8208	6,05	3,478	276,8
25	001	5,73	386	262,7
50	0,7786	5,34	268	246,7
75	562	4,89	127	229,3

Das specifische Gewicht ist dasselbe, das ich in meiner Abhandlung in Erdm. Journ., a. a. O., S. 423, angewendet habe; die Formel ist nach den Beobachtungen, die von 0° bis 75° gingen,

$$S = 1,0000 - 0,001924 t - 0,00000845 t^2$$

berechnet, nach mehren gut stimmenden Beobachtungsreihen, die Hr. Sondhaufs und ich zwischen 0° und 75° angestellt haben. Die Curve wendet also, wie bei dem Wasser, der Abscissenlinie nach den Temperaturen ihre Hohlseite zu.

#### VII. Weingeist von 0,9274 spec. Gew.

Der verdünnte Weingeist liefs sich nicht so gut beobachten, wie der Alkohol oder andere in chemischem Sinne homogene Flüssigkeiten. Er theilt diese Eigenschaft mit vielen anderen Lösungen, sowohl flüssiger Körper gegen einander, als fester in flüssigen, z. B. der verdünnten Schwefelsäure, der Kalilösung. Indessen konnte man doch bei gehöriger Vorsicht sichere Resultate erlangen.

##### 1) Relative Werthe.

t° C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9913	0,9812	0,9906	0,9820
20	828	625	811	642
30	739	437	714	461
40	647	249	617	277
50	556	062	519	097
60	465	0,8874	420	0,8916
70	369	686	320	732
80	275	498	218	550

##### 2) Absolute Werthe.

0	0,9274	6,41	3,58	322
25	074	6,11	49	307
50	0,8862	5,80	41	293
75	645	5,50	32	278

Das specifische Gewicht nach meiner Abhandlung, Erdm. Journ., a. a. O., S. 424. Die Formel stimmt nach den Beobachtungen von -2° bis 70°

$$S = 1,0000 - 0,001877 t$$

ganz gut. Der absolute Werth ist nach Gay-Lussac's Versuchen mit Berücksichtigung der Temperatur interpolirt, obgleich ich die Angaben für etwas zu niedrig halte. Poiseuille's Beobachtungen, die er gelegentlich bei seinen Untersuchungen über den Ausfluß von Weingeist durch enge Röhren giebt, sind gewiß unrichtig.

### VIII. Weingeist von 0,9667 spec. Gew.

#### 1) Relative Werthe.

$t^{\circ} \text{ C.}$	Spec. Gew.	$S$	$C$	$M$
0	1,000	1,000	1,000	1,000
10	0,995	975	0,988	0,983
20	89	50	75	64
30	82	27	63	46
40	75	06	53	29
50	68	0,890	43	14
60	62	80	38	02
70	54	72	33	0,891
80	46	62	28	79

#### 2) Absolute Werthe.

0	0,9667	7,27	3,81	357
25	532	6,82	69	341
50	360	49	60	327
75	180	25	55	316

Beobachtet wurde von  $1^{\circ}$  bis  $76^{\circ}$ .

Die Angaben sind ein Auszug aus der Tabelle in Erdm. Journ., a. a. O., S. 424.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate würde die Formel

$$S = 1,0000 - 0,001862 t + 0,00001586 t^2$$

seyen, aber schon bei etwa  $60^{\circ}$  auf eine Zunahme der Synaphie führen, während ich, so weit ich beobachtete, stets Abnahme gefunden habe. Ich habe daher die graphische Interpolation beibehalten. Die Bestimmung des absoluten Werthes von  $S$  beruht auf meinen und Gay-Lussac's Beobachtungen. Die Angabe von 8,80, in Erdm. Journ., a. a. O., S. 424, war ein Schreibfehler.

## IX. Aether.

## 1) Relative Werthe.

t° C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
-10	1,0154	1,0470	1,0232	1,0389
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
+10	0,9848	0,9530	0,9762	0,9614
20	694	060	518	227
30	537	0,8590	268	0,8839
40	373	120	011	446

## 2) Absolute Werthe.

0	0,7370	5,40	3,29	235
25	156	4,77	09	213

Das specifische Gewicht nach Pierre. Die Formel nach Beobachtungen von  $-6^{\circ}$  bis  $+35^{\circ}$ :

$$S = 1,0000 - 0,004700 t,$$

also die Curve fast geradlinig. Ungeachtet der Schnelligkeit mit der das specifische Gewicht abnimmt, bleibt diese Abnahme immer noch kleiner als die der Constanten der Synaphie.

Wenn man die Größen in demselben Verhältnisse bis  $100^{\circ}$  fortsetzen wollte, so wäre bei  $100^{\circ}$

$$\text{spec. Gewicht} = 0,836; S = 0,532; M = 0,614$$

die stärkste Abnahme, die man kennt.

## X. Essigäther.

## 1) Relative Werthe.

t° C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
-10	1,0101	1,0325	1,0161	1,0264
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
+10	0,9894	0,9692	0,9849	0,9740
20	782	384	687	476
30	667	045	510	193
40	547	0,8704	328	0,8908
50	425	316	119	594
60	298	0,7532	0,8678	070

## 2) Absolute Werthe.

0	0,9051	6,10	3,49	306
25	8801	5,61	35	286
50	8530	5,07	18	263

Die Beobachtung in der Haarröhre habe ich schon, Erdm. Journ., a. a. O., S. 427, mitgetheilt, die Veränderungen des spec. Gewichts aber später bestimmt. Die Beobachtungen gingen von  $-8^{\circ},5$  bis  $64^{\circ}$ , und würden auf die Formel

$$s = 1,0000 - 0,003986 t - 0,00003370 t^2$$

führen, die aber so weit von den Beobachtungen abweicht, daß ich die graphische Interpolation beibehalten habe. Die Curve ist nach unten concav, und geht seltsamerweise bei  $50^{\circ}$  schnell zu einer beträchtlichen Steigerung über, während sie in niedrigerer und höherer Temperatur wenig von einer geraden Linie abweicht. Es ist, als wenn die Flüssigkeit hier eine chemische Veränderung erführe. Der Essigäther verdient daher eine genauere Untersuchung mit einem ganz reinen Präparate. Der früher zu der Beobachtung über Synaphie benutzte Essigäther hatte ein spezifisches Gewicht von 0,866, der ein Paar Jahr später auf seine Ausdehnung untersuchte dagegen 0,9051. Ich habe die Rubriken *C* und *M* nach dem zweiten Werthe berechnet.

#### XI. Schwefelkohlenstoff.

##### 1) Relative Werthe.

$t^{\circ}$ C.	Spec. Gew.	<i>S.</i>	<i>C.</i>	<i>M.</i>
-10	1,0114	1,0198	1,0098	1,0214
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
+10	0,9886	0,9802	0,9900	0,9787
20	770	604	800	575
30	653	406	698	362
40	533	208	596	147

##### 2) Absolute Werthe.

0	1,290	5,10	3,19	399
25	253	4,84	11	378

Die Aenderung des spezifischen Gewichts ist nach Pierre. Die Beobachtungen zwischen  $-5^{\circ}$  und  $+36^{\circ}$  stimmen ziemlich gut mit der Formel:

$$s = 1,0000 - 0,001980 t,$$

also nach einer geraden Linie. Das spezifische Gewicht erleidet also eine stärkere Abnahme wie *C*, was auch sonst



zuweilen vorkommt. Die Werthe von  $S$  und  $M$  nehmen jedoch auch hier weit rascher ab, als die des specifischen Gewichts.

## XII. Essigsäure.

### 1) Relative Werthe.

$t^{\circ}$ C.	Spec. Gew.	$S$ .	$C$ .	$M$ .
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	9949	0,9877	0,9938	0,9887
20	893	757	878	772
30	833	638	817	653
40	768	522	758	532
50	700	407	699	408
60	628	295	641	283
70	553	184	583	155
80	474	076	527	026
90	392	0,8969	470	0,8895
100	308	864	415	763

### 2) Absolute Werthe.

0	1,0522	8,51	4,13	421
25	378	25	06	409
50	207	00	00	396
75	011	7,77	3,94	383
100	0,9794	54	88	369

Die Aenderungen des specifischen Gewichts beruhen auf unseren eigenen Beobachtungen. Die Formel für  $S$

$$S = 1,0000 - 0,0012356 t + 0,00000100 t^2$$

auf Beobachtungen von  $13^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$ . Also fast eine gerade Linie. Auch stimmt

$$S = 1,0000 - 0,0011340 t$$

fast eben so gut damit überein.

## XIII. Ameisensäure von 1,1051 spec. Gew.

### 1) Relative Werthe.

$t^{\circ}$ C.	Spec. Gew.	$S$ .	$C$ .	$M$ .
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9946	0,9882	0,9941	0,9887
20	888	767	883	772
30	825	657	827	655

$t^{\circ}$ C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
40	0,9758	0,9550	0,9772	0,9535
50	686	448	720	415
60	610	350	669	293
70	531	255	620	169
80	448	165	573	045

## 2) Absolute Werthe.

0	1,1051	10,20	4,49	481
25	0893	9,91	43	467
50	0704	64	37	453
75	0487	39	31	438

Die Veränderungen des specifischen Gewichts nach unseren eigenen Beobachtungen. Die Beobachtungen waren zwischen  $15^{\circ}$  und  $77^{\circ}$  C. Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet würde die Formel

$$S = 1,0000 - 0,0012044 t + 0,00000201 t^2$$

seyn. Aber die Abweichungen gehen über die Grenzen der wahrscheinlichen Fehler hinaus. Ich habe daher die graphische Interpolation vorgezogen.

## XIV. Ameisensäure von 1,0441 spec. Gew.

## 1) Relative Werthe.

$t^{\circ}$ C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9958	0,9972	0,9986	0,9944
20	916	921	968	877
30	874	847	923	799
40	832	751	875	709
50	788	632	814	606
60	742	491	742	490
70	680	328	658	349
80	607	143	562	186
90	519	0,8936	453	0,8998
100	399	707	331	770

## 2) Absolute Werthe.

0	1,0441	10,21	4,519	457,5
25	331	09	493	50,1
50	219	9,83	431	39,4
75	068	43	343	24,0
100	0,9815	8,89	217	01,2

Die Veränderung des specifischen Gewichts nach unseren Beobachtungen. Eine quadratische Formel für  $S$  stimmt nicht gut, daher die graphische Interpolation beibehalten ist. Beobachtet wurde zwischen  $15^\circ$  und  $100^\circ$  in mehreren Reihen. Diese Ameisensäure ist die einzige Flüssigkeit, bei welcher anfangs  $S$  sich weniger stark verändert als das spec. Gewicht. Da jedoch die Beobachtungen erst bei  $15^\circ$  begannen,  $0^\circ$  und  $10^\circ$  also bloß nach dem Gange der Curve genommen sind, so ist diese Eigenthümlichkeit noch sehr zweifelhaft.

#### XV. Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew.

##### 1) Relative Werthe.

$^\circ$ C.	Spec. Gew.	$S$ .	$C$ .	$M$ .
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9945	0,9807	0,9903	0,9849
20	888	591	793	684
30	831	353	671	508
40	772	093	536	318
50	718	0,8810	386	122
60	665	505	222	0,8913
70	614	178	043	694
80	561	0,7828	0,8848	459
90	506	455	634	208
100	447	061	403	0,7938

##### 2) Absolute Werthe.

0	1,840	8,40	4,10	731
25	713	7,96	3,99	702
50	788	7,40	85	667
75	764	6,72	67	627
100	738	5,93	44	581

Durch ein Versehen wurde das specifische Gewicht nicht bestimmt, es konnte jedoch nicht viel von dem in der Tabelle angenommenen verschieden seyn. Die Veränderungen desselben sind dem der Säure von 1,836 nach Muncke gleichgesetzt. Also ist alles, was von dem spec. Gewichte abhängt, noch etwas unsicher. In der Tabelle in Erdmann's Journ., a. a. O., S. 427, steht noch 1,80 für 1,84; S. 428, steht es richtig.

Die Beobachtungen gehen von 12° bis 90°, was bei der Würdigung der Angaben für die sehr hohen und niederen Temperaturen wohl zu berücksichtigen ist. Sie führen auf die Formel:

$$S = 1,0000 - 0,0018195 t - 0,00001120 t^2.$$

Die concentrirte Schwefelsäure hatte, ungeachtet ihrer Veränderlichkeit an der Luft, einen ziemlich regelmässigen Gang, sobald man es nicht versäumte sie in der Röhre häufig zu bewegen. Auch bei der verdünnten Säure nahm die Synaphie in der Regel auf gewöhnliche Weise ab und zu, und zwar mit einer Intensität, welche zwischen derjenigen des Wassers und der concentrirten Säure steht. Aber zuweilen trat eine Störung ein. Statt abzunehmen stieg *S* bei steigender Temperatur, und nahm, was am seltsamsten war, bei fallender Temperatur wieder ab, ohne daß eine bedeutende Aenderung eingetreten wäre. Aber die Temperaturen, bei denen diese Umkehrungen stattfanden, waren in verschiedenen Versuchen sehr ungleich, so daß die regelmässige Wirkung der Erwärmung offenbar nur in einer Abnahme der Synaphie bestand, während das Ansteigen von einer fremden Ursache, also einer Störung, herührte. Ich werde auf die Ursache dieser Anomalie, die sich auch am Kali findet, und in geringerem Grade an Weingeist und ähnlichen *chemisch* nicht homogenen Flüssigkeiten, später zurückkommen. Am stärksten und störendsten ist sie beim Quecksilber.

#### XVI. Chlorzink von etwa 1,363 spec. Gew.

##### 1) Relative Werthe.

t° C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
40	0,9767	0,9124	0,9552	0,9325
50	704	0,8905	436	158
60	407	686	320	0,8984
70	574	467	202	809
80	506	248	082	633
90	437	029	0,8960	456

## 2) Absolute Werthe.

$t^{\circ}$ C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
0	1,3638	10,06	4,48	593
50	323	8 96	23	543
75	300	8 41	10	517

Das Chlorzink wurde nur gelegentlich, und nur zwischen  $40^{\circ}$  und  $85^{\circ}$  bestimmt, weil ich es anwendete, um das Quecksilber in den Versuchen über den Einfluss der Temperatur auf seine Höhe in Röhren vor dem Einflusse der Luft zu schützen. Auch die Veränderung des specifischen Gewichts ist von uns beobachtet. Der Werth von  $0^{\circ}$  ist bloß unter der Voraussetzung einer der Temperatur proportionalen Veränderung berechnet, und daher unsicher, weil man weit über die Gränzen der Beobachtung hinausgehen mußte. Indessen wollte ich doch, der Gleichförmigkeit der Tabellen wegen, die Werthe von  $0^{\circ}$  nicht weglassen.

$$S = 1,0000 - 0,002190 t.$$

## XVII. Kalilösung von 1,274 spec. Gew.

## 1) Relative Werthe.

$t^{\circ}$ C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
0	1,0000	1,000	1,000	1,000
10	0,9958	0,955	0,977	0,973
20	915	09	53	45
30	872	0,867	31	19
40	828	35	14	0,898
50	783	10	00	80
60	738	0,791	0,889	66
70	691	74	79	53
80	644	57	70	39
90	597	40	60	25
100	549	25	51	12

## 2) Absolute Werthe.

0	1,274	7,70	3,92	485
25	60	6,83	70	452
50	46	24	53	427
75	31	89	43	410
100	16	58	34	394

Die Veränderung des specifischen Gewichts ist von mir bestimmt. Die Beobachtungen sind bei 12° bis 97° angestellt, und würden ziemlich gut mit der Formel

$$S = 1,0000 - 0,0004776 t + 0,00000218 t^2$$

stimmen, wenn sie nicht in höherer Temperatur eine zu starke Veränderung gäbe. Ich habe daher die graphische Interpolation beibehalten, wie schon in Erdmann's J, a. a. O., S. 428. Jedenfalls ist die Curve nach der Abscissen-Linie convexer als sonst selten vorkommt. Sie nähert sich einem Paar gegen 50° zusammentreffender hyperbolischer Arme, die bei großer und kleiner Temperatur allmählig in eine gerade Linie übergehen. Man wird dabei an die Anomalie bei der Auflöslichkeit mehrer Salze erinnert, wobei, wie man jetzt wohl mit Sicherheit annehmen kann, allezeit ein chemischer Proceß stattfindet, nämlich die Ausscheidung von chemisch gebundenem Wasser, d. h. die Verwandlung von chemisch verbundenem in bloß beigemischtes — cohä-siv verbundenes — Wasser.

### XVIII. Schwefel.

#### 1) Relative Werthe.

t° C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
100	1,000	1,000	1,000	1,000
110	993	0,925	0,962	0,955
120	87	0,862	28	16
130	81	10	00	0,883
140	75	0,769	77	55
150	70	38	59	34
160	65	19	48	19

#### 2) Absolute Werthe.

100	1,980	4,61	3,04	583
125	948	3,85	2,77	524
150	921	3,40	2,61	486

Die Aenderung des specifischen Gewichts ist nach einigen, freilich nur sehr beiläufigen Beobachtungen von Despretz berechnet. Ueber die Veränderung der Symphe hat schon Sondaufs in seiner Abhandlung einige Ver-

suche mitgetheilt. Die Tabelle ist nach meinen und Hildebrand's Beobachtungen zwischen  $114^{\circ}$  und  $154^{\circ}$  berechnet:

$$S = 1,0000 - 0,0080080 t + 0,00005556 t^2,$$

wenn, wie in der Tabelle, die Werthe bis  $100^{\circ} = 1$  gesetzt werden. Eine Formel nach  $S = 1,0000 - A t$  würde zu große Abweichungen geben. Die mittlere Veränderung zwischen  $114^{\circ}$  und  $154^{\circ}$  ist:

$$S = 1,0000 - 0,004350 t$$

und bei  $100^{\circ} = 4,37$ .

Der Schwefel floß sehr leicht; die kleinste, am Thermometer gemessene Erwärmung oder Erkältung gab auch eine Veränderung in dem Werthe von  $S$ , aber dennoch sind die Beobachtungsfehler stärker als bei andern leicht fließenden Körpern, und die Höhe des Meniscus ist so niedrig, daß die concave Wölbung die Wände der Röhre vielleicht nicht tangirt, und in Glasröhren man nicht sowohl die Synaphie des Schwefels an sich, als die Verbindung desselben mit der Prosaphie zum Glase gemessen hat.

#### Uebersicht über die Tabellen.

Einige Hauptpunkte aus den Tabellen sind in der folgenden zusammengestellt. Bei den mit einem Sternchen bezeichneten Körpern ist entweder  $0^{\circ}$  oder  $100^{\circ}$ , oder beide beträchtlich von den beobachteten Temperaturen entfernt geblieben. Die Anordnung ist nach der Größe von  $S$  getroffen.

	Spec. Gewicht.		Synaphie.		Modulus.	
	$0^{\circ}$ .	Verhältniß bei $100^{\circ}$	$0^{\circ}$ .	Verhältniß bei $100^{\circ}$	$0^{\circ}$ .	Verhältniß bei $100^{\circ}$
Wasser . . . . .	1,000	0,958	15,37	0,811	537	0,863
Ameisensäure . . .	044	940	10,20	871	437	877
— — — — —	105	927	20	900	481	880
Chlorzink * . . . .	363	937	06	781	593	826
Essigsäure . . . . .	052	931	8,51	886	421	876
Schwefelsäure . . .	840	945	8,40	706	715	794
Kalilösung . . . . .	274	955	7,70	725	485	822

14 \*

	Spec. Gewicht.		Synaphie.		Modulus.	
	0°.	Verhältniß bei 100°	0°.	Verhältniß bei 100°	0°.	Verhältniß bei 100°
Weingeist * . . . .	0,967	930	7,27	834	357	860
Citronenöl . . . .	838	911	7,10	732	306	801
Petroleum . . . .	847	906	6,95	775	306	797
Citronenöl . . . .	880	909	6,88	759	311	792
Terpenthinöl . . . .	890	911	6,70	762	306	801
Weingeist * . . . .	927	908	6,40	812	322	818
Alkohol * . . . .	821	893	6,05	724	278	760
Aether * . . . .	737	836	5,40	532	235	614
Schwefelkohlenst. *	1,290	878	5,10	802	399	787

Der Essigäther ist wegen seines unsicheren Ganges weglassen. Die Synaphie nimmt daher immer ab, wenn die Temperatur steigt, und zwar in einem weit stärkeren Verhältnisse wie das specifische Gewicht. Dasselbe gilt auch von dem Modulus, dessen Verhältnißzahl, den Schwefelkohlenstoff ausgenommen, zwischen denen der Synaphie und des specifischen Gewichts steht.

Zwischen den Veränderungen, welche die Erwärmung in dem specifischen Gewichte und der Synaphie hervorbringt, und den absoluten Werthen derselben bei 0°, ist kein Zusammenhang zu erkennen.

Der Zusammenhang der statischen und der dynamischen Erscheinungen der Synaphie.

So ausgedehnt jene sind, die letzten sind es in noch höherem Grade. Sie treten überall auf, wo sich Flüssigkeiten bewegen, in dem Bette eines Stromes, wie in dem mikroskopischen Kanäle einer organischen Membran. Je kleiner die Geschwindigkeit ist, desto mehr treten die Resultate der Synaphie aus denen der gewöhnlichen Hydrostatik hervor. Dieses ist der Fall bei dem Absetzen von Schlamm oder chemischen Präcipitaten, bei dem Ausfließen aus sehr engen Kanälen, bei den Oscillationen eines festen Körpers innerhalb eines flüssigen, bei der Fortpflanzung der Wellen u. a. m. Einige dieser Bewegungen lassen eine genaue Messung zu, am meisten sind dazu die engen Röh-



ren benutzt worden. Die genauesten Resultate über den Einfluss der Temperatur und der chemischen Beschaffenheit auf diese Bewegungen würde man wahrscheinlich bei der Anwendung poröser Platten von Thon erlangen, bei denen der Einfluss der Schwere fast gänzlich beseitigt ist, und Temperatur und Druck genau bestimmt werden können. Ich bin mit den Vorbereitungen zu solchen Versuchen beschäftigt, und hoffe die Resultate in einiger Zeit bekannt machen zu können.

Die bei der Abfassung meiner Cohäsionslehre 1834 bekannt gewordenen Beobachtungen hatte ich berechnet, und was sich mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus ableiten liefs a. a. O., S. 205 bis 230 mitgetheilt <sup>1)</sup>. Zwischen den dynamischen und den statischen Erscheinungen der Synaphie hatte sich in sofern eine Uebereinstimmung ergeben, als auch dort ein wesentlicher Unterschied zwischen den benetzten und unbenetzten Körpern stattfand. Bei jenen ist die Beschaffenheit des Körpers ohne Einfluss; Kupfer wirkt wie Glas, die flüssigen Theile gleiten also nur über die an dem festen Körper haftende, übrigens als unmerklich dünn anzusehende Schicht hin, nicht über ihn selbst.

Das Wasser, das von allen bis jetzt untersuchten Flüssigkeiten am höchsten in Capillarröhren aufsteigt, läuft am schnellsten durch enge Röhren. Eine kleine Abweichung, die, nach Girard's Beobachtungen, an der Salpeterlösung stattfinden soll, konnte, da sie nur einmal angestellt und entschieden mit grofsen Fehlern behaftet sind, füglich übersehen werden. Verdünntere Flüssigkeiten fliefsen im Allgemeinen schneller aus, und Terpenthinöl und Weingeist von 0,87, bei Girard, und Aether nach beiläufigen, von mir selbst angestellten Untersuchungen, hatten eine Geschwindigkeit, welche den Capillarständen nahe pro-

1) Nur die Beobachtungen Coulomb's über die Oscillation einer in eine Flüssigkeit eingetauchten Scheibe (*Mém. de l'Institut. An. IX, Vol. III*) war mir entgangen. Ich bin erst von Kämtz, der in Verbindung mit Moritz ähnliche Untersuchungen angestellt hat (*Poggend. Ann.*, 1847, Bd. 70, S. 78) darauf aufmerksam gemacht worden.

portional war. Ich sprach es daher, aber nur als eine *Möglichkeit*, aus, daß diese Proportionalität wohl allgemein stattfinden könnte <sup>1)</sup>).

Die Wärme bringt nun zwar in den beiden Klassen von Synaphie-Erscheinungen sehr ungleichartige Wirkungen hervor. Während die Capillarrhöhe sich von 0° bis 100° um etwa ein Fünftel vermindert, wird die Beweglichkeit innerhalb derselben Gränzen beinahe auf das Fünffache erhöht, also sowohl der Intensität als der Richtung nach auf eine ganz andere Weise modificirt. Während die Veränderung dort der Temperatur beinahe proportional ist, ist sie bei der Ausflusgeschwindigkeit so ungleichförmig, daß 5° C., die in der Nähe von 0° C. um  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{8}$  beschleunigen, es bei 100° nur etwa  $\frac{1}{30}$  thun (a. a. O., S. 224). Indessen schien der Einfluß der Temperatur auf die dynamische Synaphie für die verschiedensten Körper so nahezu übereinzustimmen, daß jenes Verhältniß zwischen ihr und der Capillarrhöhe dadurch nicht merklich verändert wurde.

Einige fette Oele und andere wirklich *klebrige* Flüssigkeiten fügten sich zwar dieser Uebereinstimmung nicht, indem eine Temperaturerhöhung von 7°,5 auf 15° C. hinreichte, um die Geschwindigkeit um die Hälfte zu vermehren. Aber dieses ist auch bei sehr kurzen und ziemlich weiten Röhren der Fall, und rührt offenbar nur von der fortschreitenden Auflösung festerer Oeltheile her, die in niedrigeren Temperaturen in dem flüssigen Theile der bekanntlich sehr heterogenen Oele in größerer Menge suspendirt bleiben können, als in höheren Temperaturen.

Aber einige Beobachtungen von Poiseuille (Pogg. Annal., 1843, Bd. 58, S. 424 ff.) zeigen allerdings, daß jene Vermuthung nicht allgemein richtig seyn kann. Er

1) Hr. Brunner, der diese Vermuthung bestreitet, hat hier stillschweigend einen Schreibfehler corrigirt; wie sich nämlich aus meinen Tabellen und dem Zusammenhange ergibt, verhalten sich nicht die Geschwindigkeit, sondern die Zeiten des Ausflusses von Wasser, Weingeist und Terpenthinöl wie 1,00 : 2,44 : 2,26, Zahlen, welche der Capillarrhöhe nahe reciprok sind.

faud, daß von allen Verbindungen von Wasser und Alkohol der Weingeist von 0,93 spec. Gew. bei 10° C. die kleinste Beweglichkeit hat, welche sowohl bei einer Zunahme als einer Abnahme des Alkoholgehalts wiederum steigt, während die Capillarröhe stets fällt, wenn die Concentration steigt; nämlich:

Alkohol  $s = 32,2$  Mm. 682 Secund. Ausflußzeit

Weingeist von 0,93 = 35,8 - 1732 - - -

Wasser = 80,6 - 523 - - -

Der Faden, mit dem die beiden im Principe unstreitig verwandten Erscheinungen der statischen und dynamischen Synaphie verbunden zu seyn scheinen, ist also dadurch zerrissen, wenn nicht etwa im Weingeist, der sich übrigens auch in den Haarröhrchen sehr anomal verhält, die *Diffusion* störend eingreift, andere Lösungen aller Art, also auch Weingeist, bei dem Durchgange durch sehr enge Oeffnungen in ihrer Zusammensetzung, und dadurch auch in ihrer Ausflugs- geschwindigkeit eine Veränderung erleiden. Es ist daher noch immer möglich, daß jene Proportionalität zwischen der Ausflugs- geschwindigkeit in sehr engen Röhren und der Capillarröhe wenigstens bei den chemisch homogenen Körpern stattfindet. Hoffentlich wird diese Frage bald durch Versuche entschieden werden.

Quecksilber, das die Röhre nicht benetzt, fließt rascher aus als jede andere bis jetzt untersuchte Flüssigkeit, und zwar mit einer von der Temperatur fast unabhängigen Geschwindigkeit.

Der Zusammenhang der Synaphie mit anderen Kräften.

Um diesen zu erkennen müßte die Synaphie von jedem chemisch homogenen Körper eben so gut beobachtet werden, wie es jetzt mit dem specifischen Gewichte geschieht. Aber davon sind wir noch weit entfernt. Die Tabelle, die ich vor vielen Jahren (Cohäsionslehre, S. 77, und mit einigen Körpern vermehrt, Poggend. Ann., 1836, Bd. 37, S. 413) fast durchgängig nach eigenen Beobachtungen gegeben hatte, ist bis jetzt, ungeachtet der sehr großen Anzahl

der seitdem neu entdeckten Körper, nur um einen einzigen Körper, die Chlorstickstoffsäure, vermehrt worden, von der Baudrimont eine Beobachtung gegeben hat, aus der sich die Synaphie ungefähr berechnen liefse. Die Chemiker scheuen jede Messung, als die mit der Waage, und dem Physiker stehen die Stoffe selten in gehöriger Reinheit zur Verfügung. Obgleich die Beobachtungen meiner Tabelle eine für die Anforderungen, die man jetzt stellen kann, nur angenäherte Genauigkeit haben und verhältnißmäßig wenig chemisch homogene Körper umfassen, so ist sie bis jetzt noch die einzige Basis, auf welche man sich bei einer Vergleichung der Synaphie mit anderen Naturkräften stützen kann.

Was zuvörderst chemisch nicht homogene Körper betrifft, so enthält sie einige Beobachtungen über Lösungen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Wasser in verschiedenen Stufen der Concentration. Meine Cohäsionslehre, S. 88, und daraus Poggend. Ann., Bd. 37, S. 418, enthalten darüber eine Gleichung, welche, in die Terminologie dieser Abhandlung übersetzt, lauten würde:

$$C = A(P - 1);$$

$P$  das specifische Gewicht,  $A$  eine von der Concentration unabhängige Constante. Buys-Ballot, Poggend. Ann., 1847, Bd. 71, S. 192, nennt diese Formel fehlerhaft, und mit vollem Rechte. Sie ist nicht nur fehlerhaft, sondern unmöglich, indem nach ihr die Gröfse  $C$ , welche bei dem Wasser nach den Tabellen  $= 5,544$  ist, d. h. beinahe der höchste Werth, den überhaupt ein Körper für  $C$  hat,  $= 0$  seyn würde. Es mufs natürlich

$$C - B = A(P - 1)$$

heifsen, wo  $B$  der dem Wasser entsprechende Werth von  $C$  ist. In diesem Falle stimmen die Beobachtungen an den oben genannten Lösungen beinahe mit der Formel überein, die in der That nichts weiter besagt, als dafs die Veränderungen in  $C$  den Veränderungen des specifischen Gewichts proportional seyen, oder, was für eine blofse Annäherung damit übereinstimmt, dafs sie der Menge des aufgelösten Körpers proportional werden.

Buys-Ballot giebt eine andere Formel, wobei er diese Proportionalität für  $S$  selbst, d. h. die reducirte Capillarlösche, in Anspruch nimmt, und weist die Uebereinstimmung meiner Tabelle mit seiner Formel für Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure nach. Die Uebereinstimmung würde bei einer geringen Abänderung der Constante der Formel sogar noch größer seyn. Indessen kann dieses bei der Größe der Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung durch sehr verschiedene Formeln erlangt werden, und man wird, wie ich glaube, um über die Formel zu entscheiden, neue Beobachtungen abwarten müssen. Uebrigens findet die Formel, wenigstens in dieser einfachen Gestalt, keine Anwendungen auf verdünnten Weingeist, Ameisensäure und Essigsäure, bei denen die molecularen Veränderungen des Volumens gegen diejenigen, welche das Volumen durch die Verdünnung selbst erleidet, nicht vernachlässigt werden dürfen.

Die folgende Tabelle enthält die bis jetzt bekannten Werthe des reducirten Standes in Haarröhrchen  $S$  und des Modulus  $M$  aller chemisch homogenen Körper, also mit Ausschluss der Lösungen, bei der Temperatur von  $25^{\circ}$  C. Sie sind aus den früher angegebenen Gründen fast ohne Ausnahme nur als Annäherungen anzusehen.

In den chemischen Formeln ist  $H=1$ ,  $N=14$ ,  $C=12$ ,  $S=32$ ,  $P=32$ ,  $Cl=35,5$ ,  $O=16$  genommen. Das Mischungsgewicht ist dem specifischen Gewichte des Gases proportional gesetzt.

	Formel.	Misch. Gew.	Spec. Gew.	$S$ .	$M$ .
Wasser . . . . .	$\frac{1}{2} H^2 O$	9	0,997	14,67	524
Terpenthinöl . . . . .	$H^8 C^3$	68	0,871	6,33	300
Citronenöl . . . . .	$H^6 C^5$	68	0,820	6,63	289
Steinöl . . . . .	—	—	0,827	6,52	290
Nelkenöl . . . . .	—	—	1,030	6,69	353
Eupion . . . . .	$H^{12} C^3 ?$	—	0,655	5,7	220
Alkohol . . . . .	$\frac{1}{2} H^6 C^2 O^1$	23	0,800	5,73	263
Aether . . . . .	$\frac{1}{2} H^{10} C^4 O^1$	37	0,716	4,77	213
Oxaläther . . . . .	$H^5 C^4 O^2$	73	1,093	6,05	369
Essigäther . . . . .	$H^8 C^4 O^2$	88	0,749	5,61	286
Benzin . . . . .	$H^3 C^3$	39	0,840	6,60	296

	Formel.	Misch. Gew.	Spec. Gew.	<i>S.</i>	<i>M.</i>
Schwefelkohlenstoff . .	$\frac{1}{2} \text{CS}^2$	38	1,253	4,84	378
Phosphorchlorür . . . .	$\frac{1}{2} \text{CP}^3$	69 $\frac{1}{2}$	1,45	3,75	385
Schwefelchlorür . . . .	$\text{ClS}$	67 $\frac{1}{2}$	1,687	4,95	515
Arsenchlorür . . . . .	$\frac{1}{2} \text{Cl}^3 \text{As}$	90 $\frac{2}{3}$	2,18	4,07	606
Zinnchlorid . . . . .	$\frac{1}{2} \text{Cl}^2 \text{Sn}$	130	—	2,50	
Chlorstickstoff . . . . .	$\frac{1}{6} \text{Cl}^4 \text{N}^2 \text{O}^3$	36 $\frac{1}{3}$	1,34	3,9	370
Brom . . . . .		80	3,0	4,5	870
Schwefel . . . . .		—	2,14	5,8	670
Quecksilber . . . . .		100	13,59	4,6	3990

Von diesen Beobachtungen ist die des *Eupions* nach Reichenbach; ich habe es, obgleich es kein chemisch einfacher Körper ist, wegen seines geringen specifischen Gewichtes, so wie das *Nelkenöl*, wegen seines sehr hohen aufgenommen. Die *Chlorstickstoffsäure* ist nach Baudrimont's Angaben berechnet, alle diese haben offenbar nur eine Annäherung. Dasselbe gilt, und in noch höherem Maasse, von den drei letzten Körpern. Das *Quecksilber* ist nach einigen Versuchen Guyton Morveau's mit Adhäsionsplatten von Metallen, die vom Quecksilber benetzt wurden. Sie gaben daher wahrscheinlich einen zu hohen Werth für *S* oder *M*. Der *Schwefel* konnte natürlich nur nach einer annähernden Reduction aufgenommen werden.

Wenn man die Körper nach der Gesamtheit ihrer Eigenschaften gruppirt, so hat das specifische oder Mischungsgewicht offenbar einen nur untergeordneten Einfluss; einander chemisch und physisch sehr nahe stehende Körper sind in diesen Beziehungen oft weit von einander getrennt. In diesem Sinn nun kann man von den beiden in der Tabelle enthaltenen Functionen der Synaphie den Werth *S* als inniger mit der Natur des Körpers verbunden ansehen als *M*, und dieses nun als Function dieser Grundeigenschaft mit dem specifischen Gewicht. Unter übrigens gleichen Umständen steigt und fällt *M* mit dem specifischen Gewicht.

Der Werth *S* ist auch in sehr geringem Maasse von dem *Mischungs-* oder specifischen *Volumen* abhängig. Die von mir untersuchten Kohlenwasserstoffverbindungen enthielten nur kleine Beimengungen isomerer Stoffe, und hät-

ten also, wenn, bei gleicher elementarer Zusammensetzung, die Art der Verbindung einen beträchtlichen Einfluss übt, große Verschiedenheiten zeigen müssen. Dieses war jedoch der Fall nicht. Es verhält sich mit der Synaphie wie mit dem specifischen Gewichte, das ebenfalls — einige Metalloxyde ausgenommen — bei isomeren Körpern nur um einige Hunderttheile verschieden wird.

Dagegen zeigt sich der Einfluss der elementaren Zusammensetzung in der sehr hohen Synaphie des *Wassers*. Keiner der untersuchten chemisch homogenen Körper erreicht auch nur die Hälfte des Werthes für *S*; nur Lösungen bilden einen Uebergang zwischen dem Wasser und den übrigen Körpern. Von diesen scheinen wieder die Metalle und ihre Verbindungen die kleinste Synaphie zu haben. Ein Gegensatz zwischen Wasser und Metallen ist nicht denkbar. Vielleicht verdankt das Wasser die so ungewöhnlich hohe Synaphie seinem *Sauerstoffgehalte*.

Zwischen Synaphie und *Elasticität* sollte man eine nahe Beziehung erwarten. Sie bezeichnen, wie man glauben sollte, verschiedene Richtungen derselben inneren Kraft. Die Beobachtungen über die Compressibilität flüssiger Körper scheinen jedoch dieser Erwartung nicht zu entsprechen.

Die Synaphie, welche unter den Cohäsionserscheinungen ganz isolirt ist, scheint dafür in einer gewissen Beziehung zur Lichtbrechung zu stehen. Cohäsionslehre, S. 91, gab ich eine kleine Tabelle über die Werthe von  $n^2 - 1$  ( $n$  das Brechungsverhältniss) und die Function der Synaphie, welche ich in dieser Abhandlung *C* genannt habe. Das Product beider, also  $(n^2 - 1)C$ , war für Wasser, einige wässrige Lösungen und Oele noch übereinstimmend, für Alkohol, Aether und Schwefelwasserstoff jedoch beträchtlich grösser oder kleiner, für Aether sogar nur halb so gross wie für den Schwefelkohlenstoff. Die Brechkraft scheint also im Allgemeinen zu steigen, wenn die Synaphie sinkt. Dafs die lichtbrechende Kraft mit dem Steigen der Temperatur eben sowohl sinkt als wie die Synaphie, würde kein Einwand gegen jene Regel seyn, da sie,



wie sich von selbst versteht, nur für gleiche Temperaturen gelten könnte. Indessen gieng schon aus meinen eigenen Angaben hervor, daß wenn die Regel sich bewähren sollte, dieses nur bei der Anwendung einer bei einigen Flüssigkeiten beträchtlich werdenden Correction möglich seyn würde, und ich lehnte daher jede weitere Verfolgung der Sache ab, »so lange jener Gegensatz von Licht und Synaphie nicht besser erwiesen ist, als ich es bis jetzt vermochte.« Ich würde auch diese ganze Sache, die wohl in ein umfangreiches Werk, aber nicht in eine einzelne Abhandlung gehörte, hier gar nicht erwähnt haben, wenn nicht die Art, mit der Hr. Brunner (Poggend. Ann., Bd. 70, S. 524) davon spricht, die Meinung erregen müßte, daß ich einer Vermuthung, deren schwache Seite ich selbst dargelegt habe, mehr Bedeutung beigelegt hätte, als sie verdient. Um über diese und ähnliche Fragen zu entscheiden, müßten parallele Versuche über die optischen und cohäsiven Eigenschaften vieler chemisch reinen Flüssigkeiten angestellt werden, die dem Physiker nur an wenig Orten zu Gebote stehen.

In meiner Cohäsionslehre, S. 276, habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß die flüssigen und festen Körper, als solche, in der Größe der Elasticität gar nicht sehr von einander verschieden sind. Die Massen können freilich nicht in die Länge gezogen oder gekrümmt werden, aber wenn man die Elasticität überall auf die einem allseitig gleichen Drucke widerstehende Kraft reducirt, so findet sie sich z. B. bei dem Quecksilber zwischen der des Zinns und Bleies stehend, und beim Holze, perpendicular auf die Fasern reducirt, ist sie kleiner als bei den meisten Flüssigkeiten. In der specifischen Spannkraft, d. h. dem Modulus der Elasticität durch das specifische Gewicht dividirt, kreuzen sich die Reihen der flüssigen und festen Körper noch mehr; das Blei steht tiefer als die meisten Flüssigkeiten, und das Gold unter der Ammoniaklösung. Leider ist die Elasticität des Eises noch nicht genau bekannt; auf keinen Fall ist sie der des Wassers so weit überlegen, daß dadurch die alte, in den Lehrbüchern immer noch wiederholte An-



gabe bestätigt würde, daß der Unterschied der festen und flüssigen Körper in der *Größe* der Cohäsion bestehe.

Eine der Festigkeit, dem Widerstande gegen trennende Kräfte, entsprechende Erscheinung läßt sich bei Flüssigkeiten nur unter wenigen Umständen nachweisen. Was man für Zerreißen hält, z. B. bei Adhäsionsplatten, ist beinahe nur ein Verschieben der Theile, eine Aenderung ihrer Gestalt. Die Flüssigkeiten sind zwar im höchsten Grade *geschmeidig*, aber sie besitzen eine beträchtliche Festigkeit. Zwei durch eine sehr dünne flüssige Schicht von einander getrennte Platten bedürfen bekanntlich einer sehr großen Kraft zur Trennung, und nicht selten bricht dabei ein Splitter ab, ein Beweis, daß unter gewissen Umständen die Theile der festen Körper keine größere Anziehungskraft besitzen als die Theile der Flüssigkeit gegen einander oder zu denen der festen Körper. Daß Adhäsionsplatten keinen Maafstab für die Kraft darbieten können, mit denen die flüssigen Theile an einander hängen, geht auch schon aus dem Versuche von Huygens am Barometer hervor, wobei eine 2 Meter lange Quecksilbersäule, d. h. anderthalb Atmosphären über den Luftdruck, nicht hinreichten, das Quecksilber von der inneren Kuppe der Röhre abzureißen, wenn die Seitenwände der Röhre ein Zusammenziehen der Säule nicht gestatteten (s. a. a. O. S. 117). Aehnliches hat neuerlich Donny bei benetzbaren Flüssigkeiten, nur freilich in weit geringerer Stärke, nachgewiesen. Daß diese Kraft der Cohärenz, ungeachtet ihrer Intensität gar keine Rolle bei den der Synaphie angehörigen Erscheinungen spielt, rührt davon her, daß hier die Theile entweder gar nicht von einander getrennt werden, oder nur in einer als unendlich klein anzunehmenden Fläche.

Nach den i. J. 1834 bekannten Beobachtungen habe ich wahrscheinlich zu machen gesucht (a. a. O. S. 492), und die neueren Untersuchungen haben darin nichts geändert, daß die Cohärenz der festen Körper auf gleiche Bruchflächen reducirt, und dadurch unabhängig gemacht von der durch die Beobachtungsweise modificirten Geschwindigkeit,

dieselbe Reihenfolge, ja beinahe dasselbe Verhältniß beobachten, wie die Spannkkräfte. Es giebt keine Erscheinung, welche diesen Satz auch für flüssige Körper bewiese, aber auch keine, welche ihm widerspräche.

Zwischen flüssigen und festen Körpern besteht der Unterschied also nicht in der Größe der Elasticität, wahrscheinlich auch nicht in der Kraft, mit der sie der Trennung der Theile widerstehen, sondern bloß in der Verschiebbarkeit der Theile. Diese Verschiebbarkeit ist nach meiner Meinung das Resultat der Gleichheit der Anziehungs- oder Molecularkraft nach allen Richtungen. Auf der Ungleichheit dieser Kraft, auf ihrer Abhängigkeit von der Richtung im Körper beruht die Krystallisationskraft, und dadurch auch die Structur, die Form und die Festigkeit der starren Körper. Die wesentliche Eigenschaft der starren Körper ist die Abhängigkeit dieser Kraft von der Richtung, die wesentliche Eigenschaft der flüssigen, die Unabhängigkeit derselben. In strengem Sinne genommen, giebt es keine andern amorphen Körper als die flüssigen und gasförmigen, alle starren Körper sind auch krystallinisch. Diese Anschauung von dem Charakter der Aggregatzustände bildet die Grundlage meiner ganzen Cohäsionslehre, und obgleich vielfach angegriffen, erscheint sie mir noch jetzt in demselben Lichte. Ich werde sehr bald Gelegenheit haben auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

## II. Untersuchungen über das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedpunkt einiger Flüssigkeiten;

von Hermann Kopp.

(Schluß von Seite 62.)

Fuselalkohol (Kartoffelfuselöl; Amyloxydhydrat;  $C_{10}H_{12}O_2$ ).

54) Fuselalkohol, welcher schon einmal derselben Reinigungsmethode unterworfen worden war, wurde nochmals wiederholt mit Wasser gewaschen und dann destillirt; es wurde besonders aufgefangen, was überging, als ein mit der Kugel in der Flüssigkeit befindliches Thermometer sehr constant zwischen  $131^{\circ},8$  und  $132^{\circ},2$  schwankte, mit der Kugel im Dampf zeigte das Thermometer  $131^{\circ},3$  (diese Temperaturbestimmungen sind unmittelbar, weder für herausragende Röhre noch für den B.St. corrigirte). Von 0,3570 dieses Destillats erhielt ich bei der Analyse 0,8857 Kohlensäure und 0,4390 Wasser, das ist:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{10}H_{12}O_2$ .
Kohlenstoff	67,67	68,18
Wasserstoff	13,66	13,64
Sauerstoff	18,67	18,18.

55) Die Siedepunktsbestimmung machte ich erst über ein halbes Jahr später, während welcher Zeit die Flüssigkeit in einem zugeschmolzenen Glaskolben aufbewahrt worden war. Es zeigte Thermometer 6:

	Corr. f. d. Scale.	Reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B.St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit		
zuerst	128°,0	129°,9    130°,6
langsam steigend bis	128°,8	130°,7    131°,4
wo eben noch die Kugel mit Flüssigkeit bedeckt war;		
mit der Kugel halb im Dampf	128°,7	130°,6    131°,3
mit der Kugel ganz im Dampf, vollkommen constant	128°,5	130°,4    131°,1

Der (corr.) B. St. bei diesen Beobachtungen war 742<sup>mm</sup>,3.

Ich muß 131°,1 als den Siedepunkt des Fuselalkohols für 760<sup>mm</sup> B. St. betrachten, wie er aus diesen, mit aller Sorgfalt angestellten, Beobachtungen folgt. Aber dieses Resultat stimmt wenig mit denjenigen, welche ich bei der Rectification (vergl. 54) und in früheren Versuchen mit reinem Fuselalkohol gefunden hatte, und mit den von andern Beobachtern erlangten. Es beobachteten:

	(uncorr.) B. St.		Reducirt auf 760 <sup>mm</sup> B. St.
Cahours	132° 760 <sup>mm</sup>		132°
Kopp (früher)	133 751	(Platin zugegen)	133 ,3
Rieckher	134 ?		

Bei allen diesen Bestimmungen tauchte die Thermometerkugel in die Flüssigkeit, aber bei keiner derselben ist die Correction für die herausragende Thermometerröhre vorgenommen, die bei einem so hoch liegenden Siedpunkt (ist anders das Thermometer nicht sehr klein) jedenfalls bedeutend ist.

56) Die Ausdehnung des Fuselalkohols habe ich in zwei Versuchsreihen bestimmt.

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 6 und Dilatometer F.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	11°,6	3703,9	8	54°,6	3854,8
2	16 ,2	3719,1	9	55 ,6	3857,8
3	18 ,6	3726,9	10	76 ,4	3942,7
4	21 ,6	3736,6	11	77 ,2	3945,1
5	39 ,0	3795,8	12	77 ,9	3949,5
6	47 ,5	3828,2	13	78 ,7	3952,7
7	49 ,3	3834,0	14	81 ,5	3964,6

Mit einer kleineren Quantität Fuselalkohol wurde weiter beobachtet:

15	78°,9	3749,1	—	19	118°,1	3934,4	—
16	83 ,8	3770,5	—	20	120 ,4	3946,2	+
17	85 ,1	3774,8	+	21	120 ,6	3947,8	—
18	86 ,0	3778,0	+	22	123 ,8	3965,7	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10 bis

bis 14; und aus den Combinationen 15 und 19, 16 und 21, 17 und 20 und 18 und 22, so findet man für das scheinbare Volum des Fuselalkohols in Dilatometer *F* die Formel:

$$v = 3666,4 + 3,2017t + 0,0015347t^2 + 0,000050162t^3$$

oder das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00087326t + 0,00000042404t^2 + 0,000000013682t^3 \quad (1)$$

$$(Lgg. \quad 0,94114 - 4 \quad 0,62741 - 7 \quad 0,13614 - 8)$$

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beobacht.	berechn.			beobacht.	berechn.
1	-11°,6	1,01023		8	54°,6	1,05199	-
2	16,2	1,01437	1,01020	9	55,6	1,05220	+
3	18,6	1,01650	1,01648	10	76,4	1,07536	-
4	21,6	1,01915	1,01920	11	77,2	1,07601	+
5	39,0	1,03529	1,03551	12	77,9	1,07721	-
6	47,5	1,04413	1,04391	13	78,7	1,07809	+
7	49,3	1,04571	1,04572	14	81,5	1,08133	+

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechn.
15 (-)	und 19 (-)	78°,9	und 118°,1	1,07826	1,13155
16 (-)	- 21 (-)	83,8	- 120,6	1,08421	1,13519
17 (+)	- 20 (+)	85,1	- 120,4	1,08581	1,13511
18 (+)	- 22 (+)	86,0	- 123,8	1,08694	1,14094

57) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 8 und Dilatometer *G*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	16°,4	3907,3	7	54°,5	4049,3
2	18,8	3915,2	8	55,6	4053,2
3	21,5	3925,3	9	78,5	4152,4
4	22,6	3928,7	10	79,7	4156,9
5	47,1	4020,3	11	82,2	4169,6
6	50,9	4034,3	12	83,6	4175,4

Mit einer kleineren Quantität Fuselalkohol wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb. Vol.		No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
13	86°,0	3926,5	—	17	123°,9	4118,9	—
14	89,9	3942,2	+	18	124,8	4123,8	+
15	92,6	3956,7	—	19	128,8	4147,2	—
16	93,2	3958,3	+	20	130,9	4158,9	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 12, und aus den Combinationen 13 und 17, 14 und 18, 15 und 19 und 16 und 20, so findet man für das scheinbare Volum des Fuselalkohols im Dilatometer *G* die Formel:

$$V = 3850,3 + 3,4356 t + 0,000973 t^2 + 0,000053420 t^3$$

oder das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00089230 t + 0,00000025271 t^2 + 0,000000013874 t^3 \quad (2)$$

(Lgg. 0,95051 — 4      0,40262 — 7      0,14221 — 8).

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	16°,4	1,01480	1,01476	7	54°,5	1,05168	— 1,05163
2	18,8	1,01686	1,01696	8	55,6	1,05270	+ 1,05277
3	21,5	1,01948	1,01944	9	78,5	1,07846	— 1,07831
4	22,6	1,02036	1,02046	10	79,7	1,07963	+ 1,07975
5	47,1	1,04415	— 1,04404	11	82,2	1,08293	— 1,08277
6	50,9	1,04779	+ 1,04790	12	83,6	1,08443	+ 1,08448

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechn.
13	(—) und 17 (—)	86° 0 und 123° 9	1,08743	1,14072	1,14082
14	(+) - 88 (+)	89 9 - 124 8	1,09234	1,14266	1,14227
15	(—) - 19 (—)	92 6 - 128 8	1,09582	1,14858	1,14876
16	(+) - 20 (+)	93 2 - 130 9	1,09659	1,15216	1,15225

58) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *F*, für das wahre Volum des Fuselalkohols die Formel:

$$V = 1 + 0,00089707 t + 0,00000044483 t^2 + 0,000000013692 t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,95282 — 4      0,64819 — 7      0,13646 — 8).

und die Formel 2, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *G*:

$$V = 1 + 0,00091678 t + 0,00000027456 t^2 + 0,000000013880 t^3 \quad (\text{II})$$

(Lgg. 0,96226 - 4      0,43864 - 7      0,14239 - 8)

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00090692 t + 0,00000035970 t^2 + 0,000000013786 t^3 \quad (\text{III})$$

(Lgg. 0,95757 - 4      0,55594 - 7      0,13944 - 8).

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für den Fuselalkohol:

Temperat.	VWahres Volum.			Temperat.	VWahres Volum.		
	I.	II.	III (Mittel)		I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	70°	1,06968	1,07028	1,06998
5	1,00449	1,00459	1,00454	75	1,07556	1,07616	1,07586
10	1,00902	1,00921	1,00911	80	1,08163	1,08221	1,08192
15	1,01361	1,01386	1,01373	85	1,08787	1,08843	1,08815
20	1,01823	1,01856	1,01840	90	1,09431	1,09485	1,09458
25	1,02292	1,02331	1,02311	95	1,10097	1,10147	1,10122
30	1,02768	1,02812	1,02790	100	1,10785	1,10831	1,10808
35	1,03253	1,03303	1,03278	105	1,11494	1,11536	1,11515
40	1,03747	1,03800	1,03773	110	1,12228	1,12263	1,12245
45	1,04252	1,04308	1,04280	115	1,12986	1,13017	1,13001
50	1,04767	1,04827	1,04797	120	1,13772	1,13794	1,13783
55	1,05297	1,05356	1,05327	125	1,14582	1,14597	1,14589
60	1,05838	1,05900	1,05869	130	1,15422	1,15431	1,15426
65	1,06395	1,06456	1,06425	135	1,16290	1,16291	1,16290

59) Das spezifische Gewicht des Fuselalkohols fand ich (vergl. 26):

mit App. II nach älter. Bestimm. 0,8127 für 16°,4; d. i. red.: 0,8242 für 0°  
 - - - - neuer. - 0,8145 - - - 0,8260 - -  
 - - III 0,8144 - 15°,9 - - - 0,8256 - -  
 Im Mittel 0,8253 für 0°

Frühere Beobachtungen ergaben:

Kopp (früher) 0,8137 für 15°; d. i. reduc.: 0,8243 für 0°  
 Cahours 0,8184 - 15; - - - 0,8291 - -

Nach meiner neueren Bestimmung des spezifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das spezifische Volum des Fuselalkohols

bei 0° 106,63 (für A.G. H=1) od. 1332,8 (für A.G. O=100)  
 - 131,123,28 - - - - 1541,0 - - -

(11) Aether (Aethyloxyd;  $C_4H_8O$  oder  $C_5H_{10}O_2$ ).

60) Käuflicher Aether wurde mit Kalkmilch und dann wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium zusammengebracht, davon abgegossen und rectificirt. Das Thermometer 6 zeigte bei der Rectification im Anfang des Siedens  $34^{\circ},8$  bis  $35^{\circ},0$  schwankend; es stieg allmählig zitternd bis  $35,9$ ; im Dampf zeigte es  $34^{\circ},4$ . Ich liess jetzt abkühlen, und gab zu dem Rückstand eine neue Portion der zu rectificirenden Flüssigkeit; jetzt erfolgte bei  $38^{\circ},8$  stofsweises Kochen. Nachdem neues reines Platinblech in die Flüssigkeit gebracht war, kochte sie bei  $35^{\circ},0$  ruhig; allmählig stieg der Siedepunkt bis  $36^{\circ},7$ , aber auch jetzt zeigte das Thermometer mit der Kugel im Dampf  $34^{\circ},4$ . (Diese Beobachtungen sind unmittelbare, uncorrigirte.)

0,3153 des Destillats gaben mir bei der Analyse 0,7543 Kohlensäure und 0,3832 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_4H_8O$ .
Kohlenstoff	64,47	64,87
Wasserstoff	13,50	13,51
Sauerstoff	22,03	21,62.

61) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B.St.  $741^{mm},7$ , zeigte Thermometer 6:

		Reduc. auf $760^{mm}$ B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit stets schwankend	$35^{\circ},0$ bis $35^{\circ},4$	$35,7$ bis $36,1$
mit der Kugel im Dampf, ganz constant	$34,2$	$34,9$ .

Eine Correction für die herausragende Thermometerröhre war nicht nöthig. Nach diesen Beobachtungen ist also der Siedepunkt des Aethers für  $760^{mm}$  B. St.  $34^{\circ},9$ . Frühere Beobachtungen, wo die Thermometerkugel in die Flüssigkeit tauchte, ergaben:

	(uncorr.) B. St.	Red. auf $760^{mm}$ B. St.
Dumas und Boullay	$34^{\circ}$ $745^{mm}$	$34,6$
Gay-Lussac	$35,7$ $760$	$35,7$
Pierre	$35,5$ $756$	$35,7$ .



62) Die Ausdehnung des Aethers habe ich in zwei Versuchsreihen bestimmt:

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 9 und Dilatometer D.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	4689,0	8	20,9	4840,4
2	4,9	4722,0	9	22,2	4850,4
3	6,4	4732,5	10	27,2	4889,2
4	10,6	4762,4	11	30,8	4918,5
5	14,4	4790,6	12	31,3	4921,9
6	15,6	4800,2	13	32,4	4932,1
7	19,2	4826,6			

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6, aus 7 bis 9, und aus 10 bis 13, so erhält man für das scheinbare Volum des Aethers in Dilatometer D die Formel:

$$v = 4688,7 + 6,6774 t + 0,031026 t^2 - 0,00018352 t^3$$

oder das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00142417 t + 0,0000066171 t^2 - 0,000000039141 t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,15356 — 3      0,82067 — 6      0,59263 — 8).

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beobacht.	berechn.			beobacht.	berechn.
1	0°,0	1,00006	1,00000	8	20°,9	1,03235	1,03230
2	4,9	1,00710	1,00714	9	22,2	1,03449	1,03443
3	6,4	1,00934	1,00937	10	27,2	1,04276	1,04285
4	10,6	1,01572	1,01579	11	30,8	1,04901	1,04900
5	14,4	1,02173	1,02176	12	31,3	1,04974	1,04986
6	15,6	1,02378	1,02368	13	32,4	1,05191	1,05176
7	19,2	1,02941	1,02950				

43) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 2 und Dilatometer A.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	6188,4	6	15°,7	6335,4
2	6,0	6241,9	7	19,4	6368,9
3	6,8	6248,8	8	21,0	6387,8
4	10,8	6287,4	9	22,3	6400,1
5	14,6	6322,6			

Mit einer kleineren Quantität Aether wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
10	20°,6	6229,7	13	30°,8	6335,2
11	22,0	6244,3	14	31,6	6343,5
12	23,0	6254,5	15	33,0	6357,6

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6, aus 7 bis 9, und aus den Combinationen 10 und 13, 11 und 14, 12 und 15, so findet man für das scheinbare Volum des Aethers in Dilatometer *A* die Formel:

$$\mathfrak{B} = 6186,9 + 9,2161 t + 0,001987 t^2 + 0,00057535 t^3$$

oder das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00148963 t + 0,00000032116 t^2 + 0,000000092995 t^3 \quad (2)$$

$$(Lgg. \quad 0,17308 - 3 \quad 0,50673 - 7 \quad 0,96846 - 8).$$

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		neob.	berechn.			beob.	berechn.
1	0°,0	1,00024	1,00000	6	15°,7	1,02400	1,02383
2	6,0	1,00889	1,00897	7	19,4	1,02942	1,02970
3	6,8	1,01001	1,01018	8	21,0	1,03247	1,03228
4	10,8	1,01624	1,01625	9	22,3	1,03446	1,03441
5	14,6	1,02193	1,02211				

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobachtet	berechnet
10 und 13	20°,6 und 30°,8	1,03164	1,04911	1,04890
11 - 14	22,0 - 31,6	1,03392	1,05034	1,05032
12 - 15	23,0 - 33,0	1,03556	1,05263	1,05285

64) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *D*, für das wahre Volum des Aethers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,00144714 t + 0,0000066498 t^2 - 0,000000038989 t^3 \quad (1)$$

$$(Lgg. \quad 0,16051 - 3 \quad 0,82281 - 6 \quad 0,59094 - 8).$$

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *A*:

$$V = 1 + 0,00151338 t + 0,00000035653 t^2 + 0,000000093003 t^3 \quad (11)$$

$$(Lgg. \quad 0,17995 - 3 \quad 0,55210 - 7 \quad 0,96849 - 8).$$

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00148026 t + 0,00000350316 t^2 + 0,000000027007 t^3 \quad (\text{III})$$

(Lgg. 0,17034 - 3      0,54446 - 6      0,43147 - 8)

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für den Aether:

Wahres Volum.				Wahres Volum			
Temp.	I.	II.	III (Mitt.)	Temp.	I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	20°	1,03129	1,03115	1,03122
5	1,00740	1,00759	1,00750	25	1,03973	1,03950	1,03962
10	1,01510	1,01526	1,01518	30	1,04834	1,04823	1,04829
15	1,02308	1,02309	1,02308	35	1,05713	1,05740	1,05726

Frühere Bestimmungen der Ausdehnung des Aethers, welche den meinigen vergleichbar sind, rühren her von Muncke und von Pierre. 1 Volum Aether bei 0° erfüllt

	bei 20°	bei 35°
nach meiner Formel III	1,03122	1,05726
nach Pierre's Formel 1)	1,03153	1,05757
nach Muncke's Formel 2)	1,03048	1,05520.

Es zeigt sich hier eine sehr befriedigende Uebereinstimmung zwischen den Resultaten von Pierre und den meinigen.

65) Das specifische Gewicht des Aethers fand ich:  
mit App. I 0,7289 für 6°,9  
- - II 0,7290 - -

Im Mittel 0,72895 für 6°,9; d. i. reducirt: 0,73658 für 0°.

Frühere Bestimmungen des specifischen Gewichts sind 3):

1) Am angeführten Orte, S. 362. Pierre's Formel ist:

$$V = 1 + 0,0015132447950619 t + 0,000002359182881 t^2 + 0,000000004005124 t^3.$$

2) Gehler's Wörterbuch, Bd. 10, S. 925. Muncke's Formel ist:

$$V = 1 + 0,00150268 t + 0,00000255214 t^2 - 0,00000015783 t^3 + 0,000000004166 t^4.$$

3) Gay-Lussac's Angabe bezieht sich auf Wasser von der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums als Einheit.

Dumas u. Boullay:	0,713 für 20°; d. i. reduc.:	0,7341 für 0°
Pierre:	0,7358 - 0 ; - - -	0,7358 - -
Gay-Lussac	0,7119 - 24,8; - - -	0,7400 - -
Muncke	0,733 - 12,5; - - -	0,7468 - -

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum des Aethers (für die Formel  $C_4H_8O$ )

bei 0°	50,233 (für A. G. H=1) od. 627,90 (für A. G. O=100)
bei 34°,9	53,099 - - - - - 663,73 - - - - -

#### Aldehyd (Acetyloxydhydrat; $C_4H_8O_2$ ).

66) Die Untersuchung der Eigenschaften des Aldehyds wird dadurch erschwert, daß dieser Körper mit Begierde Sauerstoff anzieht, und daß er, in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, bald in polymere Modificationen von anderen Eigenschaften übergeht. Es muß deshalb die Untersuchung mit ganz frisch bereitetem Aldehyd vorgenommen werden. Hr. Guckelberger, welcher in dem hiesigen Laboratorium eine größere Menge Aldehyd darstellte, war so gefällig, mich mit einer zur Untersuchung hinreichenden Quantität zu versehen. Dieses Aldehyd war bereitete durch Zersetzung von frisch (nach Liebig's Vorschrift) dargestelltem Aldehydammoniak; es war dazu auf 2 Theile Aldehydammoniak, die in ihrem gleichen Gewicht Wasser gelöst waren, eine erkaltete Mischung aus 3 Th. Schwefelsäurehydrat und 4 Th. Wasser genommen worden. Das Destillat wurde sogleich über sein gleiches Volum Chlorcalcium rectificirt, bei einer Temperatur, die 30° nicht überstieg, und die jetzt erhaltene Flüssigkeit während 12 Stunden wiederum mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammenstehen lassen, und dann bei derselben gelinden Temperatur abdestillirt. Letztere Rectification wurde früh Morgens vorgenommen; unmittelbar darauf begann ich die folgenden Bestimmungen zu machen, die so ununterbrochen fortgesetzt wurden, daß an demselben Tage noch die Untersuchung beendigt war.

Hr. Guckelberger erhielt bei der Analyse der hier angewandten Flüssigkeit von 0,308 Substanz 0,612 Kohlen- säure und 0,258 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_4H_4O_2$ .
Kohlenstoff	54,18	54,54
Wasserstoff	9,31	9,09
Sauerstoff	36,51	36,37.

67) Bei der Siedepunktsbestimmung stieg Thermometer 6, mit der Kugel in der Flüssigkeit befindlich, bis  $26^{\circ},7$ ; erst bei dieser Temperatur trat Sieden ein (nicht vom Platin, sondern von einer Stelle des Glasgefäßes aus), und in demselben Augenblick sank das Thermometer auf  $22^{\circ},0$ , und hielt sich hier zitternd sehr constant. Nachdem das Sieden einmal angefangen hatte, sah man keine Entwicklung von Dampfblasen, obgleich die Flüssigkeit sehr rasch überdestillirte; das Sieden ging nur von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, nicht vom Platin oder vom Glase. — Es zeigte also das Thermometer 6:

		Reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B.St
mit der Kugel in der Flüssigkeit, zitternd, constant:	$22^{\circ},0$	23,0
mit der Kugel im Dampf, ganz constant	19,8	20,8.

Der (corr.) B.St. war nämlich  $733^{\text{mm}},9$ . Der Siedepunkt des Aldehyds liegt hiernach für 760<sup>mm</sup> B.St. bei  $20^{\circ},8$ . — Eine Correction für die herausragende Thermometerröhre war unnöthig.

[Liebig beobachtete (Thermometerkugel in der Flüssigkeit, B.St.?)  $21^{\circ},8$ .

68) Die Ausdehnung des Aldehyds untersuchte ich in zwei Versuchsreihen.

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 8 und Dilatometer B:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	$0^{\circ},0$	3625,0	6	$15^{\circ},4$	3715,0
2	1,7	3632,8	7	17,5	3728,5
3	6,4	3659,4	8	18,5	3733,7
4	8,4	3671,3	9	21,2	3751,4
5	12,6	3697,4			

Da die Beobachtungen sich hier nur über ein kleines Temperaturintervall erstrecken, so genügt es, die Interpolationsformel nur bis zur zweiten Potenz von  $t$  zu nehmen. Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6 und aus 7 bis 9, so findet man für das scheinbare Volum des Aldehyds in Dilatometer *B* die Formel:

$$v = 3623,8 + 5,5330 t + 0,023462 t^2$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,0015268 t + 0,0000064743 t^2 \quad (1)$$

$$(Lgg. \quad 0,18379 - 3 \quad 0,81119 - 6)$$

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	1,00033	1,00000	6	15°,4	1,02517	1,02504
2	1°,7	1,00248	1,00262	7	17°,5	1,02889	1,02870
3	6°,4	1,00982	1,01004	8	18°,5	1,03033	1,03047
4	8°,4	1,01311	1,01329	9	21°,2	1,03521	1,03528
5	12°,6	1,02031	1,02027				

69) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 9 und Dilatometer *G*.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	3926,3	6	15°,4	4024,8
2	1°,6	3935,5	7	17°,6	4039,9
3	6°,0	3962,7	8	18°,5	4045,7
4	8°,2	3976,4	9	21°,2	4065,6
5	12°,5	4005,2			

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6 und aus 7 bis 9, so findet man für das scheinbare Volum des Aldehyds im Dilatometer *G* die Formel:

$$v = 3926,0 + 5,9522 t + 0,029047 t^2$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,0015161 t + 0,0000073987 t^2 \quad (2)$$

$$(Lgg. \quad 0,18073 - 3 \quad 0,86915 - 6)$$

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	0°,0	1,00008	1,00000	6	15°,4	1,02517	1,02510
2	1°,6	1,00242	1,00245	7	17°,6	1,02901	1,02897
3	6°,0	1,00935	1,00937	8	18°,5	1,03059	1,03058
4	8°,2	1,01284	1,01293	9	21°,2	1,03556	1,03547
5	12°,5	1,02017	1,02011				

70) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *B*, für das wahre Volum des Aldehyds den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,0015523 t + 0,0000065133 t^2 \quad \dots \quad (I)$$

(Lgg. 0,19097 - 3 0,81380 - 6)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *G*:

$$V = 1 + 0,0015406 t + 0,0000074358 t^2 \quad \dots \quad (II)$$

(Lgg. 0,18769 - 3 0,87133 - 6)

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,0015464 t + 0,0000069745 t^2 \quad \dots \quad (III)$$

(Lgg. 0,18932 - 3 0,84351 - 6)

Folgende Tabelle giebt die Endresultate der beiden Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Aldehyd:

Temp.	Vwahres Volum.			Temp.	Vwahres Volum.		
	I.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	15°	1,02475	1,02478	1,02476
5	1,00792	1,00789	1,00790	20	1,03366	1,03378	1,03372
10	1,01617	1,01615	1,01616				

71) Das specifische Gewicht des Aldehyds fand ich:  
mit App. I: 0,79442 für 5°,1; d. i. reducirt: 0,80090 für 0°  
- - II: 0,79388 - 5°,6; - - - 0,80094 - -

Im Mittel 0,80092.

Früher fand

Liebig: 0,79 für 18°; d. i. reducirt: 0,813 bei 0°.

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum des Aldehyds:

bei 0° 54,936 (für A. G. H=1) od. 686,70 (für A. G. O=100)

bei 20°,8 56,867 - - - - - 710,83 - - - - -

Aceton ( $C_3H_6O$  oder  $C_6H_6O_2$ ).

72) Aceton bereitete ich durch Destillation von entwässertem essigsäurem Natron. Das Destillat wurde wiederholt mit Aetzkalk digeriren gelassen, und abdestillirt, bis Aetzkalk, in ganzen Stücken zugesetzt, sich nicht mehr darin veränderte.

0,3613 der bei der letzten Rectification erhaltenen und zu den folgenden Versuchen angewandten Substanz gaben mir bei der Analyse 0,8185 Kohlensäure und 0,3385 Wasser, d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_3H_6O$ .
Kohlenstoff	61,78	62,07
Wasserstoff	10,41	10,34
Sauerstoff	27,81	27,59.

73) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B.St. 748<sup>mm</sup>,3, zeigte Thermometer 6:

		corr. f. d. Scala	Reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B.St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, zitternd	56°,0	56,1	56,5
- - - im Dampf, constant	55°,8	55,9	56,3.

Nach diesen Beobachtungen ist also der Siedepunkt des Acetons für 760<sup>mm</sup> B.St. 56°,3. — Liebig beobachtete (Thermometerkugel in der Flüssigkeit und ohne Correction für die herausragende Thermometerröhre) 55°,6 für ? B.St.

74) Die Ausdehnung des Acetons habe ich in zwei Versuchsreihen bestimmt.

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 3 und Dilatometer G.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.	No.	Temp.	Scheinb. Vol.
1	0°,0	3892,0	8	25°,1	4026,5
2	3,8	3909,5	9	29°,1	4050,6
3	7,3	3928,5	10	31°,4	4064,2
4	9,0	3938,4	11	34°,8	4083,4
5	10,9	3948,5	12	41°,9	4127,8
6	18,2	3988,8	13	47°,7	4164,9
7	20°,6	4001,9			—

Mit einer kleineren Menge Aceton wurde weiter beobachtet:

14	44°,2	3963,4	—	16	52°,8	4016,2	—
15	48°,9	3992,7	+	17	60°,9	4068,5	+



Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 11, und aus 12, 13 und den Combinationen 14 und 16, und 15 und 17 (vergl. 22), so findet man für das scheinbare Volum des Aceton in Dilatometer *G* die Formel:

$$V = 3890,8 + 5,1824 t + 0,0090348 t^2 + 0,000048609 t^3$$
oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00133197 t + 0,0000023221 t^2 + 0,0000000124934 t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,12449—3      0,36588—6      0,09668—8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	0°,0	1,00031	1,00000	8	25°,1	1,03488	1,03509
2	3,8	1,00481	1,00509	9	29°,1	1,04107	1,04104
3	7,3	1,00969	1,00984	10	31°,4	1,04457	1,04450
4	9,0	1,01223	1,01219	11	34°,8	1,04950	1,04969
5	10,9	1,01483	1,01482	12	41°,9	1,06091	—
6	18,2	1,02519	1,02509	13	47°,7	1,07045	+
7	20,6	1,02855	1,02854				

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechnet.
14 (—) und 16 (—)	44°,2 und 52°,8	1,06449	1,07867	1,07864
15 (+) - 17 (+)	48°,9 - 60°,9	1,07214	1,09249	1,09255

75) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 6 und Dilatometer *E*.

(Bei  $0^\circ$  hatte sich die Flüssigkeit ganz in die Dilatometerkugel zurückgezogen.)

No.	Temp.	Scheinbares Volum.	No.	Temp.	Scheinbares Volum.
1	3°,9	4689,6	6	20°,4	4797,7
2	6,6	4708,4	7	25°,2	4830,0
3	8,8	4721,2	8	29°,3	4859,9
4	10,7	4733,9	9	31°,9	4877,0
5	18,2	4783,0	10	36°,2	4907,7

Mit einer kleineren Quantität Aceton wurde weiter beobachtet:

11	36°,2	4722,1	—	14	50°,4	4824,6	—
12	36,8	4725,3	—	15	56,5	4870,4	+
13	43,9	4774,8	+	16	62,2	4916,6	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 7, aus 8 bis 10 und aus den Combinationen 11 und 14, 12 und 15, und 13 und 16, so findet man für das scheinbare Volum des Acetons in Dilatometer *E* die Formel:

$$V = 4666,3 + 6,1430 t + 0,0132187 t^2 + 0,000049007 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00131646 t + 0,0000028328 t^2 + 0,0000000105024 t^3 \quad (2)$$

(Lgg. 0,11941 - 3      0,45222 - 6      0,02129 - 8)

Die Resultate dieser Formel wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	3°,9	1,00499	1,00517	6	20°,4	1,02816	1,02813
2	6,6	1,00902	1,00881	7	25,2	1,03508	1,03514
3	8,8	1,01176	1,01181	8	29,3	1,04149	1,04126
4	10,7	1,01449	1,01442	9	31,9	1,04515	1,04521
5	18,2	1,02511	1,02496	10	36,2	1,05173	1,05187

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	beobacht.	berechn.
11 (-) und 14 (-)	36°,2 und 50°,4	1,05187	1,07470	1,07489
12 (-) - 15 (+)	36,8 - 56,5	1,05280	1,08513	1,08532
13 (+) - 16 (+)	43,9 - 62,2	1,06414	1,09574	1,09537

76) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *G*, für das wahre Volum des Acetons den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,00135645 t + 0,0000023547 t^2 + 0,0000000125502 t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,13240 - 3      0,37194 - 6      0,09865 - 8)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *E*:

$$V = 1 + 0,00133974 t + 0,0000028634 t^2 + 0,0000000105683 t^3 \quad (II)$$

(Lgg. 0,12702 - 3      0,45688 - 6      0,02400 - 8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00134810 t + 0,0000026090 t^2 + 0,0000000115592 t^3 \quad (III)$$

(Lgg. 0,12972 - 3      0,41647 - 6      0,06293 - 8).

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Ver-

suchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Aceton:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	35°	1,05090	1,05085	1,05087
5	1,00684	1,00677	1,00680	40	1,05883	1,05885	1,05884
10	1,01381	1,01370	1,01375	45	1,06695	1,06705	1,06700
15	1,02092	1,02078	1,02085	50	1,07528	1,07547	1,07538
20	1,02817	1,02804	1,02810	55	1,08381	1,08410	1,08396
25	1,03558	1,03545	1,03551	60	1,09258	1,09297	1,09278
30	1,04315	1,04306	1,04310				

77) Das specifische Gewicht des Acetons fand ich:  
mit App. I: 0,79942 für 13°,9

- - II: 0,79948 - -

Im Mittel 0,79945 für 13°,9; d. i. reduc.: 0,81440 für 0°.

Früher fand

Liebig: 0,7921 für 18°; d. i. reducirt: 0,8111 für 0°.

Nach meiner Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Acetons (für die Formel  $C_3H_3O$ ):

bei 0°: 35,609 (für A. G. H=1) od. 445,11 (für A. G. O=100)

- 56°,3: 38,680 - - - - - 483,50 - - - -

#### Benzol (Benzin; $C_{12}H_6$ ).

78) Benzol bereitete ich, ganz nach Mitscherlich's Vorschrift, durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Benzoësäure mit 3 Th. gelöschten Kalks; das übergegangene Benzol stellte ich mit festem Aetzkali zusammen, goss es dann davon ab und rectificirte es im Wasserbad. Bei dieser Rectification zeigte Thermometer 7:

Corr. f. d. Scale. Red. auf 760<sup>mm</sup> B.St.

mit der Kugel im Dampf 80°,1 80,5 80,8

Der (corr.) B.St. war nämlich 750<sup>mm</sup>,6. Die Beobachtung wurde an zwei verschiedenen Portionen Flüssigkeit mit ganz gleichem Resultat gemacht.

Von 0,2615 des Destillats erhielt ich bei der Analyse 0,8814 Kohlensäure und 0,1825 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{12}H_6$ .
Kohlenstoff	91,92	92,31
Wasserstoff	7,76	7,69.

79) Bei der Siedepunktsbestimmung für dieses Destillat, (corr.) B.St. 752<sup>mm</sup>,0, zeigte Thermometer 6:

		corr. f. d. Scale.	Reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit schwankend	80°,6 bis 81,1	81,0 bis 81,5	81,3 bis 81,8
mit der Kugel im Dampf, ganz constant	79,7	80,1	80,4.

Nach diesen Beobachtungen ist der Siedepunkt des Benzols für 760<sup>mm</sup> B.St. 80°,4. — Mitscherlich beobachtete (Thermometerkugel in der Flüssigkeit, und wohl ohne Correction für die herausragende Thermometerröhre) 86° für ? B.St.

80) Die Ausdehnung des Benzols untersuchte ich in zwei Versuchsreihen.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer F:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	11°,4	3711,5	6	26°,5	3778,2	11	53°,6	3905,7 +
2	12,6	3716,9	7	37,0	3826,0 —	12	57,6	3926,5 —
3	15,9	3730,5	8	41,1	3845,9 +	13	58,8	3932,3 +
4	20,2	3750,0	9	41,2	3846,4 +	14	62,3	3950,9 +
5	23,4	3764,0	10	51,9	3898,0 —			

Mit einer kleineren Quantität Benzol wurde weiter beobachtet:

15	50°,5	3742,7 —	18	56°,6	3770,9 +	21	80°,4	3892,5 —
16	50,8	3743,8 +	19	76,1	3870,1 —	22	81,0	3896,1 +
17	54,3	3761,4 —	20	77,5	3876,6 +	23	81,4	3897,4 +

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10 bis 14, und aus den Combinationen 15 und 19, 16 und 20, 17 und 21, 18 und 22, 17 und 21, und 18 und 23, so findet man für das scheinbare Volum des Benzols in Dilatometer F die Formel:

$$v = 3662,8 + 4,2036 t + 0,0047801 t^2 + 0,000029344 t^3$$

oder das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00114763 t + 0,0000013050 t^2 + 0,0000000080112 t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,05980 - 3 0,11562 - 6 0,90370 - 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares		Volum	No.	Temp.	Scheinbares		Volum
		beob.	berechn				beob.	berechn	
1	11°,4	1,01330		1,01326	8	41°,1	1,04999	+	1,04993
2	12,6	1,01477		1,01469	9	41,2	1,05013	+	1,05006
3	15,9	1,01848		1,01861	10	51,9	1,06421	—	1,06420
4	20,2	1,02381		1,02378	11	53,6	1,06632	+	1,06649
5	23,4	1,02763		1,02766	12	57,6	1,07199	—	1,07196
6	26,5	1,03151		1,03148	13	58,8	1,07358	+	1,07362
7	37,0	1,04456	—	1,04466	14	62,3	1,07865	+	1,07851

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	berechn.
15 (-) und 19 (-)	50°,5 und 76°,1	1,06231	1,09847	1,09842
16 (+) - 20 (+)	50,8 - 77,5	1,06272	1,10042	1,10051
17 (-) - 21 (-)	54,3 - 80,4	1,06745	1,10465	1,10487
18 (+) - 22 (+)	56,6 - 81,0	1,07059	1,10613	1,10578
18 (+) - 23 (+)	56,6 - 81,4	1,07059	1,10650	1,10639

69) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 3 und Dilatometer G.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	11°,5	3917,7	8	38°,8	4047,0
2	12,7	3923,6	9	39,6	4051,9
3	15,9	3937,6	10	47,4	4091,2
4	20,3	3958,0	11	51,5	4112,4
5	23,3	3972,5	12	59,2	4153,2
6	26,4	3987,4	13	59,7	4155,5
7	32,6	4017,0	14	62,2	4169,4

Mit einer kleineren Quantität Benzol wurde weiter beobachtet:

15	47°,1	3943,6	-	19	76°,9	4098,5	-
16	47,7	3946,1	-	20	78,0	4105,0	+
17	48,2	3948,9	+	21	79,5	4112,9	-
18	51,6	3965,6	+	22	80,4	4118,9	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10

bis 14, und aus den Combinationen 15 und 19, 16 und 21, 17 und 20, 18 und 22, so erhält man für das scheinbare Volum des Benzols in Dilatometer  $G$  die Formel:

$$V = 3865,6 + 4,4710 t + 0,0046176 t^2 + 0,000031150 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00115660 t + 0,0000011945 t^2 + 0,0000000080582 t^3 \quad (2)$$

(Lgg. 0,06318 — 3      0,07719 — 6      0,90624 — 9)

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares beob.	Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares beob.	Volum berechn.
1	11°,5	1,01348	1,01347	8	38,8	1,04693	—
2	12,7	1,01500	1,01490	9	39,6	1,04819	+
3	15,9	1,01863	1,01872	10	47,4	1,05836	—
4	20,3	1,02390	1,02404	11	51,5	1,06384	+
5	23,3	1,02765	1,02770	12	59,2	1,07440	—
6	26,4	1,03151	1,03151	13	59,7	1,07499	+
7	32,6	1,03917	—	14	62,2	1,07859	+

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechn.
15 (—) und 19 (—)	47°,1 und 76°,9	1,05796	1,09951	1,09966
16 (—) - 21 (—)	47,7 - 79,5	1,05876	1,10351	1,10355
17 (+) - 20 (+)	48,2 - 78,0	1,05942	1,10130	1,10130
18 (+) - 22 (+)	51,6 - 80,4	1,06396	1,10509	1,10490

82) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $F$ , für das wahre Volum des Benzols den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,00117144 t + 0,0000013323 t^2 + 0,0000000080423 t^3 \quad (I)$$

(Lgg. 0,06872 — 3      0,12460 — 6      0,90538 — 9)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $G$ :

$$V = 1 + 0,00118108 t + 0,0000012228 t^2 + 0,0000000080874 t^3 \quad (II)$$

(Lgg. 0,07228 — 3      0,08736 — 6      0,90781 — 9)

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00117626 t + 0,00000127755 t^2 + 0,0000000080648 t^3 \quad (III)$$

(Lgg. 0,07051 — 3      0,10637 — 6      0,90660 — 9).

Die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus

ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Benzol sind in folgender Tabelle enthalten:

Tem- perat.	Wahres Volum.			Tem- perat.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III (Mittel)		I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	45°	1,05613	1,05637	1,05625
5	1,00589	1,00594	1,00592	50	1,06291	1,06313	1,06302
10	1,01185	1,01194	1,01190	55	1,06980	1,07001	1,06990
15	1,01790	1,01803	1,01796	60	1,07683	1,07701	1,07692
20	1,02402	1,02417	1,02410	65	1,08398	1,08416	1,08407
25	1,03025	1,03041	1,03033	70	1,09129	1,09144	1,09136
30	1,03656	1,03675	1,03665	75	1,09874	1,09887	1,09880
35	1,04297	1,04319	1,04308	80	1,10636	1,10646	1,10641
40	1,04950	1,04972	1,04961	85	1,11414	1,11410	1,11412

83) Das specifische Gewicht des Benzols fand ich:  
mit App. I: 0,88372 für 15°,2; d. i. reducirt: 0,89914 für 0°  
- - II: 0,88354 - 15°,3; - - - 0,89908 - -

Im Mittel 0,89911.

Es beobachtete früher  
Mitscherlich: 0,85 für 19°; d. i. reducirt: 0,868 bei 0°.

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum des Benzols:

bei 0° 86,752 (für A. G. H=1) od. 1084,4 (für A. G. O=100)  
bei 80°,4 96,037 - - - - - 1200,5 - - - - -

Ameisensäure (Ameisensäurehydrat;  $C_2H_2O_4$ ).

84) Ich bereitete reines ameisen-saures Bleioxyd durch Sättigen von wässriger Ameisensäure mit kohlen-saurem Bleioxyd, Ausziehen mit heißem Wasser, heißes Filtriren und auskrystallisiren lassen. Dieses krystallisirte ameisen-saure Bleioxyd trocknete ich fein gepulvert und im luftverdünnten Raum bei 100°. In einer Glasröhre, welche mit einem Kühlapparat in Verbindung stand, wurde es dann durch trocknes Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und die gebildete Ameisensäure durch möglichst gelinde Wärme in die Vorlage übergetrieben. Die übergegangene Flüssigkeit war nicht ganz klar, und roch stark nach Schwefelwasserstoff. Bei der Rectification kam sie bei 96° in's Sieden, der Siedpunkt stieg alhnällig bis 105°, wo er sich sehr constant er-

hielt; auch im Dampf zeigte dann das Thermometer  $105^{\circ}$ . Das so erhaltene Destillat kam bei  $96^{\circ}$  in's Sieden, der Siedepunkt stieg rasch bis etwa  $100^{\circ}$ , und schien auf den ersten Blick hier constant zu werden, aber bei fortdauernder Destillation stieg er noch langsam, allmählig bis  $104^{\circ},5$ , wo er völlig constant wurde; auch als das Thermometer mit der Kugel sich im Dampf befand, zeigte es diese Temperatur (bei allen diesen Beobachtungen befand sich Platinblech in der Flüssigkeit; die Temperaturangaben sind nicht corrigirt für die herausragende Thermometerröhre, noch für den von  $760^{\text{mm}}$  abweichenden Barometerstand).

Was jetzt bei dem constanten Siedepunkt  $104^{\circ},5$  übergang, wurde besonders aufgefangen und zu den nachstehenden Versuchen verwandt. 0,4167 dieser Flüssigkeit gaben mir bei der Analyse 0,4170 Kohlensäure und 0,1952 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4$
Kohlenstoff	25,46	26,09
Wasserstoff	4,85	4,35
Sauerstoff	69,69	69,56.

85) Bei der Siedepunktsbestimmung zeigte Thermometer 6:

corr. f. d. Reduc. auf  
Scala  $760^{\text{mm}}$  B. St.

sowohl mit der Kugel in der Flüssigkeit,

als im Dampf

$104^{\circ},5$   $105,4$   $105,3$ .

Der (corr.) B. St. war nämlich  $763^{\text{mm}},9$ . Nach diesen Versuchen ist der Siedepunkt der Ameisensäure für  $760^{\text{mm}}$   $105^{\circ},3$ . Davon weichen die früheren Angaben ziemlich ab; nach Liebig ist der Siedepunkt  $98,5$  für  $753^{\text{mm}}$  (uncorr.) B. St., nach Bineau  $100^{\circ}$ . Diese Zahlen stimmen mit meinen Beobachtungen in sofern überein, als auch nach diesen der Siedepunkt hier constant zu werden *schien*, aber er war es keineswegs. — Eine Mischung von 1 At. Säure und 1 Wasser ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5$ ) zeigt, nach Liebig, den Siedepunkt  $106^{\circ}$ , also nahe denjenigen, welchen ich  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  beobachtete, aber die Zusammensetzung dieser Mischung ist eine ganz andere, als die von mir in der Analyse gefun-



dene ( $C_2H_3O_5$  enthält 21,82 Kohlenstoff, 5,45 Wasserstoff, 72,73 Sauerstoff).

86) Die Ausdehnung der Ameisensäure habe ich in zwei Versuchsreihen bestimmt.

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 2 und Dilatometer F:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	5°,4	3705,5	8	45°,1	3853,1	+
2	9,8	3721,0	9	65,2	3934,0	—
3	13,1	3732,7	10	65,8	3936,3	+
4	14,3	3736,9	11	70,1	3954,2	—
5	43,2	3845,9	12	70,8	3957,3	+
6	43,5	3846,5	13	71,7	3960,9	+
7	45,0	3852,3				—

Mit einer kleineren Quantität Ameisensäure wurde weiter beobachtet:

14	65°,3	3733,3	—	19	94°,6	3854,9	—
15	70,7	3754,2	—	20	95,6	3858,1	+
16	73,2	3765,0	—	21	99,2	3874,7	—
17	74,9	3771,4	+	22	100,4	3879,3	+
18	76,1	3776,6	+	23	102,8	3890,5	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 13, und aus den Combinationen 14 und 19, 15 und 21, 16 und 21, 17 und 20, 18 und 22, und 18 und 23, so findet man für das scheinbare Volum der Ameisensäure in Dilatometer F die Formel:

$$v = 3686,1 + 3,5277 t + 0,0029741 t^2 + 0,000018195 t^3$$
 oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00095702 t + 0,00000080682 t^2 + 0,000000049361 t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,98032 — 4      0,90678 — 7      0,69339 — 9).

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beobacht.	berechn.			beobacht.	berechn.	
1	5°,4	1,00526	1,00519	8	45°,1	1,04531	+	1,04525
2	9,8	1,00947	1,00946	9	65,2	1,06725	—	1,06720
3	13,1	1,01264	1,01269	10	65,8	1,06788	+	1,06787
4	14,3	1,01378	1,01386	11	70,1	1,07273	—	1,07275
5	43,2	1,04335	—	12	70,8	1,07357	+	1,07355
6	43,5	1,04351	+	13	71,7	1,07455	+	1,07459
7	45,0	1,04509	—					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechn.
14	(—) und 19	(—)	65° 3 und 94° 6	1,06730	1,10206
15	(—) - 21	(—)	70,7 - 99,2	1,07343	1,10788
16	(—) - 21	(—)	73,2 - 99,2	1,07631	1,10767
17	(+) - 20	(+)	74,9 - 95,6	1,07828	1,10307
18	(+) - 22	(+)	76,1 - 100,4	1,07968	1,10904
18	(+) - 23	(+)	76,1 - 102,8	1,07968	1,11224

87) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 9 und Dilatometer B:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	5° 6	3566,8	9	42° 2	3697,4
2	10,0	3581,6	10	43,2	3701,5
3	12,9	3591,2	11	62,3	3775,2
4	13,2	3592,3	12	65,2	3785,3
5	14,5	3596,9	13	65,5	3786,5
6	37,8	3680,7	14	65,5	3786,8
7	38,1	3682,5	15	66,7	3791,9
8	39,9	3688,8			

Mit einer kleineren Quantität Ameisensäure wurde weiter beobachtet:

16	62° 7	3609,2	—	22	95° 6	3739,8	—
17	64,3	3614,3	—	23	96,4	3742,4	+
18	64,4	3614,9	+	24	101,4	3765,0	—
19	70,3	3638,1	—	25	102,4	3768,7	—
20	70,8	3639,5	+	26	103,2	3772,2	+
21	73,5	3649,6	+	27	103,5	3773,3	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 15, und aus den Combinationen 16 und 22, 17 und 24, 18 und 23, 19 und 25, 20 und 26, und 21 und 27, so findet man für das scheinbare Volum der Ameisensäure in Dilatometer B die Formel:

$$V = 3546,5 + 3,47205 t + 0,0014033 t^2 + 0,000024699 t^3$$

oder das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00097902 t + 0,00000039568 t^2 + 0,0000000069645 t^3 \quad (2)$$

(Lgg. 0,99079 - 4    0,59735 - 7    0,84289 - 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	5°,6	1,00572	1,00549	9	42°,2	1,04255	—
2	10,0	1,00990	1,00984	10	43,2	1,04370	+
3	12,9	1,01260	1,01271	11	62,3	1,06449	—
4	13,2	1,01291	1,01300	12	65,2	1,06733	—
5	14,5	1,01421	1,01430	13	65,5	1,06767	+
6	37,8	1,03784	—	14	65,5	1,06776	+
7	38,1	1,03835	—	15	66,7	1,06919	+
8	39,9	1,04012	+				

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechnet.
16	(—) und 22 (—)	62°,7 und 95°,6	1,06466	1,10318	1,10330
17	(—) - 24 (—)	64,3 - 101,4	1,06644	1,11090	1,11060
18	(+) - 23 (+)	64,4 - 96,4	1,06655	1,10417	1,10430
19	(—) - 25 (—)	70,3 - 102,4	1,07321	1,11174	1,11188
20	(+) - 26 (+)	70,8 - 103,2	1,07376	1,11291	1,11289
21	(+) - 27 (+)	73,5 - 103,5	1,07687	1,11337	1,11329

88) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $F$ , giebt für das wahre Volum der Ameisensäure den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,00098083 t + 0,00000082961 t^2 + 0,0000000049553 t^3 \quad (I)$$

$$(Lgg. \quad 0,99159 - 4 \quad 0,91887 - 7 \quad 0,69507 - 9).$$

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $B$ :

$$V = 1 + 0,00100455 t + 0,00000042067 t^2 + 0,0000000069746 t^3 \quad (II)$$

$$(Lgg. \quad 0,00197 - 3 \quad 0,62394 - 7 \quad 0,84352 - 9)$$

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00099269 t + 0,00000062514 t^2 + 0,0000000059650 t^3 \quad (III)$$

$$(Lgg. \quad 0,99682 - 4 \quad 0,79598 - 7 \quad 0,77561 - 9).$$

Folgende Tabelle giebt die Endresultate der zwei Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für die Ameisensäure:

Temp.	Vwahres Volum.			Temp.	Vwahres Volum		
	I.	II.	III (Mitt.)		I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	20°	1,01999	1,02032	1,02016
5	1,00492	1,00503	1,00497	25	1,02512	1,02548	1,02530
10	1,00990	1,01010	1,01000	30	1,03030	1,03071	1,03050
15	1,01491	1,01518	1,01505	35	1,03556	1,03598	1,03577

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)
40°	1,04088	1,04130	1,04109	75°	1,08032	1,08065	1,08048
45	1,04627	1,04669	1,04648	80	1,08632	1,08662	1,08647
50	1,05173	1,05215	1,05194	85	1,09240	1,09271	1,09255
55	1,05727	1,05768	1,05748	90	1,09860	1,09890	1,09875
60	1,06291	1,06328	1,06310	95	1,10492	1,10521	1,10507
65	1,06862	1,06899	1,06880	100	1,11134	1,11163	1,11148
70	1,07443	1,07476	1,07460	105	1,11788	1,11819	1,11803

89) Das specifische Gewicht der Ameisensäure fand ich:  
mit App. I: 1,2068 für 13°, 7  
- - II: 1,2066 - - -

Im Mittel 1,2067 für 13°, 7; d. i. reduc.: 1,2227 für 0°.

Früher beobachtete

Liebig: 1,2353 für 12°; d. i. reducirt: 1,2498 für 0°.

Nach meiner Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum der Ameisensäure

bei 0°: 37,623 (für A. G. H=1) od. 470,29 (für A. G. O=100)  
- 105°, 3: 41,830 - - - - - 522,89 - - - - -

Essigsäure (Essigsäurehydrat;  $C_4H_4O_4$ ).

90) Concentrirte Essigsäure bereitete ich theils durch Destillation von entwässertem Bleizucker mit geschmolzenem saurem schwefelsaurem Kali, theils durch Destillation von entwässertem Bleizucker mit abgerauchter Schwefelsäure. Die so erhaltene Essigsäure wurde rectificirt, und das erste Drittheil des Destillats, welches Aceton enthalten konnte, besonders aufgefangen. Was nachher überging wurde, zur völligen Befreiung von schwefliger Säure, mit Bleisuperoxyd digerirt und abdestillirt, das Destillat zu noch stärkerer Concentration mit entwässertem schwefelsaurem Natron digerirt, davon abgegossen und nochmals rectificirt. Die jetzt erhaltene Flüssigkeit wurde in der Kälte krystallisiren lassen, das Flüssigbleibende abgegossen, und dies öfters wiederholt. Was zuletzt krystallisirt blieb, gab geschmolzen die im Nachstehenden untersuchte Säure.

0,4322 derselben gaben mir bei der Analyse 0,2667 Wasser, die Kohlensäurebestimmung ging durch Ueberspritzen von Kali verloren. 0,4443 gaben bei einer zweiten Analyse 0,6396 Kohlensäure und 0,2691 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_4H_4O_4$ .
Kohlenstoff	39,26	40,00
Wasserstoff 6,85	6,73	6,67
Sauerstoff	54,01	53,33.

91) Die Angaben über den Siedepunkt der Essigsäure sind sich sehr widersprechend; nach Mollerat liegt er unter  $100^\circ$ , nach Mitscherlich bei  $114^\circ$ , nach Dumas bei  $120^\circ$ . Es scheint, dafs ein sehr kleiner Wassergehalt von sehr grossem Einflufs auf den Siedepunkt ist. Bei Versuchen mit der beschriebenen Säure zeigte Thermometer 6 (die Kugel tauchte zuerst etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll tief in die Flüssigkeit, die sich allmähig durch Abdestilliren verringerte; [corr.] B.St.  $750^{mm},0$ ):

	corr. f. d. Scala.	reduc. auf $760^{mm}$ B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit schwankend zwischen $111^\circ,8$ bis $112^\circ,2$	$112^\circ,7$ bis $113^\circ,1$	$113^\circ,1$ bis $113^\circ,5$
aber in dem Maafse steigend, als Flüssigkeit abdunstete.		
mit der Kugel im Dampf, bei der ersten Ablesung	$112^\circ,6$	$113^\circ,5$
allmähig steigend bis	$116^\circ,0$	$117^\circ,3$ .
wo es sich ziemlich constant hielt.		

Nach diesen Beobachtungen wäre der Siedepunkt der Essigsäure für  $760^{mm}$  B. St.  $117^\circ,3$ .

92) Die Ausdehnung der Essigsäure habe ich in zwei Versuchsreihen untersucht.

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 9 und Dilatometer F:

No.	Temp.	Scheinbares Volum.		No.	Temp.	Scheinbares Volum.	
1	17°,7	3709,8		8	65°,3	3900,4	+
2	17,8	3710,6		9	66,7	3907,5	—
3	24,2	3734,8		10	73,7	3938,0	—
4	24,7	3736,7		11	76,0	3947,0	+
5	39,2	3793,8	—	12	76,6	3949,5	+
6	45,8	3819,3	+	13	78,9	3960,1	+
7	49,7	3835,8	—				

Mit einer kleineren Quantität Essigsäure wurde weiter beobachtet:

14	55°,0	3765,3	—	18	88°,1	3905,8	+
15	60,6	3788,3	—	19	90,1	3916,1	—
16	65,8	3808,8	+	20	94,3	3936,0	—
17	73,5	3842,1	+	21	100,5	3963,9	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10 bis 13, und aus den Combinationen 14 und 19, 15 und 20, 16 und 18, und 17 und 21, so findet man für die scheinbare Ausdehnung der Essigsäure in Dilatometer F die Formel:

$$v = 3642,1 + 3,8309 t - 0,0006335 t^2 + 0,000040594 t^3$$

oder das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,0010518 t - 0,00000017394 t^2 + 0,000000011146 t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,02194 — 3    0,24040 — 7    0,04711 — 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	17°,7	1,01859		8	65°,3	1,07092	+
2	17,8	1,01881		9	66,7	1,07287	—
3	24,2	1,02548		10	73,7	1,08124	—
4	24,7	1,02597		11	76,0	1,08372	+
5	39,2	1,04165	—	12	76,6	1,08440	+
6	45,8	1,04865	+	13	78,9	1,08731	+
7	49,7	1,05318	—				

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechn.
14 (—)	und 19 (—)	55°,0 und 90°,1	1,05917	1,10159	1,10169
15 (—)	- 20 (—)	60,6 - 94,3	1,06558	1,10713	1,10699
16 (+)	- 18 (+)	65,8 - 88,1	1,07164	1,09893	1,09894
17 (+)	- 21 (+)	73,5 - 100,5	1,08080	1,11506	1,11526

93) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 6 und Dilatometer B.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.	No.	Temp.	Scheinb. Vol.
1	17°,7	3568,8	7	63°,1	3742,3
2	20,8	3580,7	8	65,7	3755,4
3	24,6	3594,2	9	70,9	3777,8
4	38,5	3646,9	10	72,6	3782,2
5	44,1	3666,9	11	74,2	3789,0
6	57,3	3721,5			

Mit einer kleineren Quantität Essigsäure wurde weiter beobachtet:

12	79°,4	3580,5	—	17	94°,4	3645,6	—
13	81,1	3588,1	+	18	99,5	3665,6	+
14	85,2	3606,1	—	19	101,0	3674,9	—
15	87,9	3617,8	—	20	108,7	3707,3	+
16	93,5	3638,0	+		109,6	3712,2	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 7, aus 8 bis 11, und aus den Combinationen 12 und 17, 13 und 18, 14 und 19, 15 und 20, und 16 und 21, so findet man für das scheinbare Volum der Essigsäure in Dilatometer B die Formel:

$$V = 3505,6 + 3,5509 t + 0,0017160 t^2 + 0,000028509 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00101293 t + 0,00000048951 t^2 + 0,0000000081326 t^3 \quad (2)$$

(Lgg. 0,00558 — 3      0,68976 — 7      0,91023 — 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beob.	berechn.			beob.	berechn.	
1	17°,7	1,01803	1,01813	7	63°,1	1,06752	+	1,06791
2	20,8	1,02142	1,02135	8	65,7	1,07126	—	1,07097
3	24,6	1,02527	1,02534	9	70,9	1,07765	—	1,07718
4	38,5	1,04031	1,04019	10	72,6	1,07890	+	1,07923
5	44,1	1,04601	1,04632	11	74,2	1,08084	+	1,08118
6	57,3	1,06159	—					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechn.
12 (-)	und 17 (-)	79,4 und 94,4	1,08759	1,10736	1,10682
13 (+)	- 18 (+)	81,1 - 99,5	1,08971	1,11325	1,11365
14 (-)	- 19 (-)	85,2 - 101,0	1,09488	1,11577	1,11567
15 (-)	- 20 (+)	87,9 - 108,7	1,09832	1,12549	1,12634
16 (+)	- 21 (+)	93,5 - 109,6	1,10564	1,12819	1,12761

94) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $F$ , giebt für das wahre Volum der Essigsäure den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,00107560 t - 0,00000014890 t^2 + 0,00000001142 t^3 \quad (I)$$

$$(Lgg. \quad 0,03165 - 3 \quad 0,17289 - 7 \quad 0,04697 - 8).$$

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $B$ :

$$V = 1 + 0,00103846 t + 0,00000051537 t^2 + 0,0000000081451 t^3 \quad (II)$$

$$(Lgg. \quad 0,01639 - 3 \quad 0,71212 - 7 \quad 0,91089 - 9)$$

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00105703 t + 0,00000018323 t^2 + 0,0000000096435 t^3 \quad (III)$$

$$(Lgg. \quad 0,02408 - 3 \quad 0,26300 - 7 \quad 0,98423 - 9).$$

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für die Essigsäure:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	35°	1,03795	1,03733	1,03764
5	1,00538	1,00520	1,00529	40	1,04349	1,04288	1,04319
10	1,01076	1,01044	1,01060	45	1,04911	1,04851	1,04881
15	1,01614	1,01563	1,01588	50	1,05480	1,05423	1,05451
20	1,02154	1,02105	1,02129	55	1,06056	1,06003	1,06030
25	1,02697	1,02641	1,02669	60	1,06641	1,06593	1,06617
30	1,03244	1,03183	1,03213	65	1,07234	1,07192	1,07213



Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III (Mitt.)		I.	II.	III (Mitt.)
70°	1,07838	1,07801	1,07820	100°	1,11721	1,11714	1,11717
75	1,08453	1,08422	1,08438	105	1,12420	1,12415	1,12417
80	1,09080	1,09055	1,09067	110	1,13135	1,13131	1,13133
85	1,09719	1,09699	1,09709	115	1,13867	1,13863	1,13865
90	1,10371	1,10357	1,10364	120	1,14618	1,14610	1,14614
95	1,11039	1,11028	1,11033				

95) Das specifische Gewicht der Essigsäure fand ich:  
mit App. I 1,0619 für 17°,0

- - II 1,0620 - -

Im Mittel 1,06195 für 17°,0; d. i. reducirt: 1,08005 für 0°.

Früher fand:

Mollerat: 1,063 für 16°; d. i. reducirt: 1,0801 für 0°

Mohr: 1,0635 - 15 ; - - - 1,0796 - -

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum der Essigsäure:

bei 0° 55,554 (für A. G. H=1) od. 694,42 (A. G. O=100)

bei 117°,3 63,447 - - - - - 793,08 - - - -

Buttersäure (Buttersäurehydrat;  $C_4H_8O_4$ ).

96) Die zu den nachstehenden Versuchen angewandte Buttersäure war nach Pelouze und Gélis Methode künstlich dargestellt. Die so erhaltene rohe wässrige Buttersäure wurde rectificirt; der Siedepunkt (das Thermometer tauchte mit der Kugel in die Flüssigkeit, Platinblech war zugegen) stieg schnell bis 155°,5, wo er sich sehr annähernd constant hielt. Was jetzt überging, wurde besonders aufgefangen. Als die Kugel des Thermometers noch halb mit Flüssigkeit überdeckt war, zeigte es noch 155°,5; als die Kugel sich ganz im Dampf befand, und nur noch sehr wenig Flüssigkeit in dem Destillationsgefäße war, zeigte es 159,5; doch konnte hier eine Einwirkung der heißen Gefäßwände stattfinden. Der Rückstand an Flüssigkeit färbte sich bei dieser Temperatur bräunlich (die vorstehenden Temperaturangaben sind nicht corrigirt, weder in Beziehung auf die

herausragende Thermometerröhre, noch auf den von 760<sup>mm</sup> abweichenden B.St.).

0,2548 des bei constantem Siedepunkt Uebergegangenen gaben mir bei der Analyse 0,4973 Kohlensäure und 0,2065 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_8H_8O_4$ .
Kohlenstoff	53,23	54,55
Wasserstoff	9,01	9,09
Sauerstoff	37,76	36,36.

97) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B.St. 733<sup>mm</sup>, zeigte Thermometer 8:

		corr. f. d. Scala	reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B St
mit der Kugel in der Flüssigkeit, zuerst	151°,2	154,3	155,3
allmählig steigend bis	152,9	156,0	157,0

wo es sehr constant blieb. Denselben Stand zeigte das Thermometer auch noch mit der Kugel im Dampf, und es folgt also aus diesen Beobachtungen der Siedepunkt der Buttersäure für 760<sup>mm</sup> B.St. zu 157°,0.

Pelouze und Gélis geben an, die Buttersäure siede gegen 164°. Vorher sagen sie, der fast constante Siedepunkt einer Mischung von Buttersäure mit Chlorcalcium und buttersaurem Kalk und etwas Farbstoff sey 164°, wenn die concentrirte Buttersäure überdestillire. Der letztere Siedepunkt ist wohl, je nach der Quantität und Qualität der Beimengungen, sehr variabel; darauf, dafs die Angabe für den Siedepunkt der reinen Buttersäure eine nur annähernde seyn könne, habe ich schon früher aufmerksam gemacht; eine reine Flüssigkeit hat nicht gleichen Siedepunkt mit einer solchen, die jene Salze aufgelöst enthält.

98) Die Ausdehnung der Buttersäure habe ich in zwei Versuchsreihen untersucht.

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 9 und Dilatometer F.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.	No.	Temp.	Scheinb. Vol.
1	12°,1	3702,5	8	51°,3	3855,9
2	16°,0	3717,3	9	51°,9	3858,4
3	17°,8	3723,8	10	71°,2	3940,2
4	22°,3	3741,4	11	73°,0	3946,9
5	42°,8	3821,0	12	74°,0	3952,1
6	48°,1	3843,1	13	75°,3	3957,2
7	48°,7	3845,3	14	77°,4	3966,3

Mit einer kleineren Quantität Buttersäure wurde dann weiter beobachtet:

15	94°,5	3726,3	—	19	132°,7	3901,5	—
16	98°,1	3742,0	—	20	138°,6	3930,3	+
17	98°,6	3744,1	+	21	138°,9	3933,1	—
18	99°,2	3746,2	+	22	141°,9	3947,3	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10 bis 14, und aus den Combinationen 15 und 19, 16 und 21, 17 und 20, und 18 und 22, so findet man für das scheinbare Volum der Buttersäure in Dilatometer *F* die Formel:

$$V = 3657,2 + 3,7094t + 0,0022272t^2 + 0,000019541t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,0010143t + 0,00000060900t^2 + 0,000000053433t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,00616 - 3    0,78462 - 7    0,72781 - 9)

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beobacht.	berechn.			beobacht.	berechn.
1	12°,1	1,01239	1,01237	8	51°,3	1,05433	—
2	16°,0	1,01643	1,01641	9	51°,9	1,05501	+
3	17°,8	1,01821	1,01827	10	71°,2	1,07738	—
4	22°,3	1,02302	1,02298	11	73°,0	1,07921	+
5	42°,8	1,04479	1,04495	12	74°,0	1,08063	—
6	48°,1	1,05083	1,05079	13	75°,3	1,08203	+
7	48°,7	1,05143	1,05146	14	77°,4	1,08452	+

Es verhalten sich die scheinbare Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobachtet	berechnet.
15 (—) und 19 (—)	94°,5 und 132°,7	1,10580	1,15779	1,15780
16 (—) - 21 (—)	98°,1 - 138°,9	1,11040	1,16711	1,16695
17 (+) - 20 (+)	98°,6 - 138°,6	1,11105	1,16639	1,16651
18 (+) - 22 (+)	99°,2 - 141°,9	1,11183	1,17151	1,17146

99) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 6 und Dilatometer G.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	15°,9	3906,4		7	50°,8	4051,0	+
2	17,7	3913,3		8	69,9	4135,8	—
3	22,1	3931,5		9	70,7	4138,3	+
4	46,5	4032,8	—	11	76,1	4164,1	—
5	49,6	4046,3	—	11	77,6	4170,3	+
6	50,4	4049,4	+	12	78,6	4175,2	+

Mit einer kleineren Quantität Buttersäure wurde weiter beobachtet:

13	83°,5	3922,5	—	17	131°,0	4146,8	+
14	84,9	3928,6	+	18	134,0	4163,5	—
15	88,1	3941,5	+	19	136,1	4174,5	+
16	129,2	4138,1	—				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 7, aus 8 bis 12, und aus den Combinationen 13 und 16, 14 und 17, 13 und 18, und 15 und 19, so findet man für die scheinbare Ausdehnung der Buttersäure in Dilatometer G die Formel:

$$v = 3842,8 + 3,9567 t + 0,0017928 t^2 + 0,000021025 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00102964 t + 0,00000046653 t^2 + 0,0000000054711 t^3 \quad (2)$$

(Lgg. 0,01269 — 3      0,66888 — 7      0,73808 — 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	15°,9	1,01655	1,01651	7	50°,8	1,05418	+
2	17,7	1,01835	1,01840	8	69,9	1,07625	—
3	22,1	1,02308	1,02305	9	70,7	1,07690	+
4	46,5	1,04944	—	10	76,1	1,08361	—
5	49,6	1,05296	—	11	77,6	1,08522	+
6	50,4	1,05376	+	12	78,6	1,08650	+

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.

No.		bei	wie	zu	
				beobachtet	berechnet.
13	(-) und 16	(-) 83°,5 und 129°,2	1,09242	1,15246	1,15262
14	(+) - 17	(+) 84,9 - 131,0	1,09413	1,15490	1,15519
13	(-) - 18	(-) 83,5 - 134,0	1,09242	1,15954	1,15951
15	(+) - 19	(+) 88,1 - 136,1	1,09807	1,16298	1,16256

100) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $F$ , giebt für das wahre Volum der Buttersäure den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,0010381 t + 0,00000063315 t^2 + 0,0000000053578 t^3 \quad (I)$$

(Lgg. 0,01624 - 3      0,80150 - 7      0,72898 - 9)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $G$ :

$$V = 1 + 0,00105412 t + 0,00000049174 t^2 + 0,0000000054825 t^3 \quad (II)$$

(Lgg. 0,02289 - 3      0,69174 - 7      0,73898 - 9).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,0010461 t + 0,00000056244 t^2 + 0,0000000054201 t^3 \quad (III)$$

(Lgg. 0,01957 - 3      0,75008 - 7      0,73401 - 9).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum der Buttersäure:

Temperat.	Wahres Volum.			Temperat.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III (Mittel)		I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	85°	1,09610	1,09652	1,09631
5	1,00521	1,00528	1,00525	90	1,10247	1,10285	1,10266
10	1,01045	1,01060	1,01052	95	1,10892	1,10928	1,10910
15	1,01573	1,01594	1,01583	100	1,11550	1,11581	1,11565
20	1,02105	1,02129	1,02117	105	1,12218	1,12245	1,12231
25	1,02643	1,02675	1,02659	110	1,12898	1,12920	1,12909
30	1,03185	1,03221	1,03203	115	1,13590	1,13607	1,13598
35	1,03734	1,03773	1,03754	120	1,14295	1,14304	1,14299
40	1,04287	1,04330	1,04309	125	1,15011	1,15015	1,15013
45	1,04848	1,04894	1,04871	130	1,15742	1,15739	1,15741
50	1,05416	1,05463	1,05439	135	1,16486	1,16476	1,16481
55	1,05989	1,06038	1,06013	140	1,17244	1,17226	1,17235
60	1,06573	1,06620	1,06596	145	1,18016	1,17990	1,18003
65	1,07163	1,07211	1,07187	150	1,18804	1,18768	1,18786
70	1,07761	1,07808	1,07785	155	1,19606	1,19562	1,19584
75	1,08368	1,08414	1,08391	160	1,20426	1,20371	1,20399
80	1,08984	1,09029	1,09007				

101) Das spezifische Gewicht der Buttersäure fand ich (vergl. 26):

mit App. II nach älterer Bestimmung 0,9728 für 15°,0

- - II - neuerer - 0,9750 - - -

- - III - 0,9740 - - -

Im Mittel 0,9739 für 15°,0; d. i.  
reducirt 0,98862 für 0°.

Es fanden früher

Chevreul: 0,9675 für 25°; d. i. red.: 0,9906 für 0°

Pelouze u. Gélis: 0,963 - 15; - - - 0,9775 - -

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum der Buttersäure:

bei 0° 89,012 (für A. G. H=1) od. 1112,65 (für A. G. O=100)

bei 157,0 106,74 - - - - - 1334,2 - - - - -

Ameisenholzäther (Ameisensaures Methyloxyd;  $C_4H_4O_4$ ).

102) Ameisenholzäther bereitete ich durch Destillation von 2 Gewichtstheilen ameisensauren Natrons mit einer Mischung aus 3 Schwefelsäurehydrat und 1,5 starken, reinen Holzgeistes; der auf dem Destillat schwimmende Aether wurde mit Kalkmilch gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, davon abgossen und rectificirt. Die vom Chlorcalcium abgessene Flüssigkeit kam bei 33°,2 in's Sieden; sie kochte vom Platinblech aus, und der Siedepunkt stieg allmählig bis 34°,2; die Flüssigkeit trübte sich, in dem Maasse als sie mehr eingeeengt wurde, durch Abscheidung einer Chlorcalciumverbindung. Ich unterbrach jetzt die Destillation, liefs abkühlen, setzte eine neue Quantität der vom Chlorcalcium abgessenen Flüssigkeit hinzu, und erhitze wieder. Jetzt leitete das in der Flüssigkeit gebliebene Platinblech nicht mehr das Kochen ein; die Flüssigkeit siedete stossend, und liefs sich oft selbst bis 41° erhitzen, ohne dafs Dampfbildung stattfand. Als frisches, reines Platinblech hineingethan wurde, ging das Sieden wieder von diesem aus bei 34°,4 ruhig vor sich. (Diese Temperaturangaben sind nicht corrigirt; die Thermometerkugel tauchte immer in die Flüssigkeit.)

Von 0,6388 des Destillats <sup>1)</sup> erhielt ich bei der Analyse 0,9425 Kohlensäure und 0,3930 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_4H_4O_4$ .
Kohlenstoff	40,24	40,00
Wasserstoff	6,83	6,67
Sauerstoff	52,93	53,33.

103) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corrigirt) B. St. 741<sup>mm</sup>,3, zeigte Thermometer 6:

	Reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B. St.	
mit der Kugel in der Flüssigkeit, im Anfang des Siedens	33°,1	33°,8
allmählig steigend, als fast Alles überdestillirt war	33,5	34,2
mit der Kugel im Dampf, sehr constant	32,7	33,4.

Eine Correction für die herausragende Thermometer-röhre war nicht nöthig.

Nach diesen Beobachtungen ist also der Siedepunkt des Ameisenholzäthers für 760<sup>mm</sup> B. St. 33°,4. — Dumas und Péligot geben ihn zu 36° bis 38° an.

104) Die Ausdehnung des Ameisenholzäthers bestimmte ich in zwei Versuchsreihen:

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 2 und Dilatometer B:

1) Ich unterlasse es, bei jeder einzelnen Aetherart etwas über ihre äusseren Eigenschaften zu sagen, da sie alle, eine wie die andere, neutrale (was stets besonders constatirt wurde), leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeiten von durchdringendem Geruch sind, und da diese Angaben keine distinctiven Kennzeichen enthalten. Der Geruch ist schwer bestimmt zu charakterisiren, und Verschiedene würden ihn wohl oft verschieden angeben (Buttersäureäther riecht dem Einen wie alter Käs, dem Andern wie Ananas); so fand ich z. B. den Geruch des Ameisenholzäthers nicht an den des Essigäthers (wie angegeben wird) erinnernd, sondern an den eigenthümlichen Geruch, den ich mehrmals an Holzgeist wahrnahm, wenn er zur Reinigung aus der Chlorealciumverbindung abgeschieden und ehe er über Aetzkalk rectificirt war.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.	No.	Temp.	Scheinb. Vol.
1	0°,0	3593,0	7	20°,4	3697,5
2	1,8	3601,2	8	24,2	3717,8
3	5,9	3622,3	9	25,2	3724,0
4	8,6	3635,7	10	26,9	3733,8
5	13,1	3658,9	11	28,3	3741,3
6	15,9	3673,5	12	30,7	3755,3

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6, aus 7 bis 9, und aus 10 bis 12, so findet man für die scheinbare Ausdehnung des Ameisenholzäthers in Dilatometer *B* die Formel:

$$V = 3592,6 + 5,0068 t - 0,0009410 t^2 + 0,0003479 t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$v = 1 + 0,0013936 t - 0,00000026192 t^2 + 0,000000096835 t^3 \quad (1)$$

$$(Lgg. \quad 0,14414 - 3 \quad 0,41817 - 7 \quad 0,98603 - 8).$$

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	0°,0	1,00010	1,00000	7	20°,4	1,02919	1,02914
2	1,8	1,00238	1,00251	8	24,2	1,03484	1,03495
3	5,9	1,00826	1,00824	9	25,2	1,03656	1,03650
4	8,6	1,01198	1,01202	10	26,9	1,03929	1,03918
5	13,1	1,01844	1,01843	11	28,3	1,04138	1,04142
6	15,9	1,02251	1,02248	12	30,7	1,04528	1,04533

105) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 3 und Dilatometer *D*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	4700,5	7	20°,5	4838,2
2	1,7	4710,6	8	24,0	4863,7
3	5,5	4735,2	9	25,2	4872,8
4	8,6	4756,7	11	26,8	4884,0
5	13,4	4788,4	11	28,5	4895,8
6	15,9	4806,6	12	30,9	4914,8

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 9, aus 7 bis 9 und aus 10 bis 12, so findet man für die scheinbare Ausdehnung des Ameisenholzäthers in Dilatometer *D* die Formel:

$$V = 4699,8 + 6,4337 t + 0,017018 t^2 - 0,00002358 t^3$$



oder, das Volum bei  $0^{\circ} = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00136894 t + 0,0000036210 t^2 - 0,0000000050173 t^3 \quad (2)$$

(Lgg. 0,13638 - 3    0,55883 - 6    0,70047 - 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	0°,0	1,00015	1,00000	7	20°,5	1,02945	1,02954
2	1°,7	1,00230	1,00234	8	24°,0	1,03487	1,03487
3	5°,5	1,00753	1,00764	9	25°,2	1,03681	1,03672
4	8°,6	1,01211	1,01204	10	26°,8	1,03919	1,03919
5	13°,4	1,01885	1,01898	11	28°,5	1,04170	1,04183
6	15°,9	1,02272	1,02266	12	30°,9	1,04575	1,04561

106) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *B*, giebt für das wahre Volum des Ameisenholzäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,0014191 t - 0,00000022635 t^2 + 0,000000096828 t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,15201 - 3    0,35478 - 7    0,98600 - 8)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *D*:

$$V = 1 + 0,00139191 t + 0,0000036525 t^2 - 0,0000000049341 t^3 \quad (II)$$

(Lgg. 0,14361 - 3    0,56259 - 6    0,69321 - 9).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,0014055 t + 0,0000017131 t^2 + 0,000000045947 t^3 \quad (III)$$

(Lgg. 0,14784 - 3    0,23379 - 6    0,66226 - 8).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Ameisenholzäther:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum		
	I.	II.	III (Mitt.)		I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	20°	1,02906	1,02926	1,02916
5	1,00710	1,00705	1,00707	25	1,03685	1,03700	1,03692
10	1,01427	1,01429	1,01428	30	1,04498	1,04492	1,04495
15	1,02157	1,02168	1,02162	35	1,05354	1,05298	1,05326

107) Das spec. Gewicht des Ameisenholzäthers fand ich:  
mit App. I: 0,9766 für 16°,0; d. i. reduc.: 0,99835 für 0°  
- - II: 0,9776 - 15°,3; - - - 0,99844 - -

Im Mittel 0,99840 für 0°

Das specifische Volum des Ameisenholzäthers ist nach diesen Untersuchungen:

bei 0° 60,097 (für A. G. H=1) od. 751,20 (für A. G. O=100)  
 - 33°,4 63,138 - - - - - 789,22 - - - - -

Ameisenäther (Ameisensaures Aethyloxyd;  $C_6H_6O_4$ ).

108) Ameisenäther, welchen ich durch Destillation von 4 Theilen ameisensauren Natron mit einer Mischung aus  $5\frac{1}{2}$  Schwefelsäurehydrat und  $3\frac{1}{2}$  Weingeist von 88 Procent dargestellt hatte, reinigte ich durch Waschen mit Kalkmilch und Zusammenstehenlassen mit (wiederholt erneuertem) Chlorcalcium. Als die von Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit rectificirt wurde, zeigte Thermometer 7 (corr. B. St. 754<sup>mm</sup>,5).

	Corr. f. d. Scala.	Red. auf 760 <sup>mm</sup> B. St.
mit der Kugel im Dampf, ganz constant	54°,9	55,1    55,3

0,4399 des Destillats gaben mir bei der Analyse 0,7800 Kohlensäure und 0,3255 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_6H_6O_4$ .
Kohlenstoff	48,36	48,65
Wasserstoff	8,22	8,11
Sauerstoff	43,42	43,24.

109) Bei der Siedepunktsbestimmung für dieses Destillat, (corr.) B. St. 754<sup>mm</sup>,2, zeigte Thermometer 6:

	Corr. f. d. Scala	Reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, schwach zitternd	55°,9	56,0    56,2
mit der Kugel im Dampf, ganz constant	54°,6	54,7    54,9

Nach diesen Beobachtungen ist der Siedepunkt des Ameisenäthers für 760<sup>mm</sup> B. St. 54°,9. — Frühere Bestimmungen; (wobei die Thermometerkugel immer in die Flüssigkeit tauchte) ergaben:

(Uncorr.) B. St. Reduc. auf 760<sup>mm</sup> B. St.

Pierre	52°,9	752 <sup>mm</sup>	53°,2
Liebig	53,4	761	53,4
Kopp (früher)	55,3	750	55,7
Döbereiner	56	750	56,4
Löwig	56,2	730	57,3.

Keine dieser Bestimmungen ist meines Wissens für die herausragende Thermometerröhre corrigirt.

110) Die Ausdehnung des Ameisenäthers habe ich in zwei Versuchsreihen untersucht.

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 9 und Dilatometer A:

No.	Temp.	Scheinbares Volum.	No.	Temp.	Scheinbares Volum.
1	0°,0	6187,7	5	15°,0	6310,5
2	2,7	6208,2	6	18,3	6339,0
3	7,7	6248,9	7	22,5	6376,9
4	9,8	6266,5	8	27,7	6421,5

Mit einer kleineren Quantität Ameisenäther wurde weiter beobachtet:

9	30°,4	6192,6	16	45°,3	6326,6	+
10	31,0	6196,5	17	46,2	6337,0	—
11	31,7	6202,1	18	48,5	6358,7	—
12	32,2	6206,6	19	49,8	6370,7	+
13	39,0	6266,6	20	50,4	6375,2	+
14	39,2	6269,9	21	51,9	6391,8	—
15	40,4	6279,1	22	54,6	6416,5	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus den Combinationen 9 und 13, 10 und 14, 11 und 15, 12 und 16, und 12 und 17, und aus den Combinationen 9 und 18, 10 und 19, 11 und 20, 12 und 21, und 12 und 22, so findet man für das scheinbare Volum des Ameisenäthers in Dilatometer A die Formel:

$$v = 6186,0 + 8,3038 t - 0,0011515 t^2 + 0,00028095 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00134236 t - 0,00000018614 t^2 + 0,000000045417 t^3 \quad (1)$$

$$(Lgg. \quad 0,12787 - 3 \quad 0,26985 - 7 \quad 0,65722 - 8).$$

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beobacht.	berechn.			beobacht.	berechn.
1	0°,0	1,00028	1,00000	5	15°,0	1,02013	1,02025
2	2°,7	1,00359	1,00362	6	18°,3	1,02473	1,02478
3	7°,7	1,01017	1,01035	7	22°,5	1,03086	1,03063
4	9°,8	1,01301	1,01318	8	27°,7	1,03807	1,03801

Es verhalten sich die scheinbaren Volumes:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechn.
9 ( )	und 13 (—)	30°,4	und 39°,0	1,04192	1,05437
10 ( )	- 14 (—)	31°,0	- 39°,2	1,04278	1,05513
11 ( )	- 15 (+)	31°,7	- 40°,4	1,04381	1,05677
12 ( )	- 16 (+)	32°,2	- 45°,3	1,04454	1,06473
12 ( )	- 17 (—)	32°,2	- 46°,2	1,04454	1,06649
9 ( )	- 18 (—)	30°,4	- 48°,5	1,04192	1,06987
10 ( )	- 19 (+)	31°,0	- 49°,8	1,04278	1,07210
11 ( )	- 20 (+)	31°,7	- 50°,4	1,04381	1,07294
12 ( )	- 21 (—)	32°,2	- 51°,9	1,04454	1,07571
12 ( )	- 22 (+)	32°,2	- 54°,6	1,04454	1,07986

111) Zweite Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer F.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.	No.	Temp.	Scheinb. Vol.
1	0°,0	3710,7	8	26°,8	3846,8
2	2°,7	3723,0	9	35°,6	3894,2
3	7°,2	3746,0	10	36°,3	3896,2
4	9°,5	3757,1	11	41°,5	3927,7
5	14°,8	3784,0	12	44°,0	3942,7
6	18°,3	3801,7	13	45°,3	3949,7
7	22°,8	3825,8			

Mit einer kleineren Quantität Ameisenäther wurde weiter beobachtet:

14	32°,3	3720,1	18	46°,8	3799,1
15	32°,8	3723,1	19	50°,9	3822,8
16	37°,7	3748,8	20	56°,5	3856,5
17	39°,1	3756,4	21	63°,1	3896,1

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 13, und aus den Combinationen 14 und 18, 15 und 19, 16 und 20, und 17 und 21, so findet man für das scheinbare Volum des Ameisenäthers in Dilatometer F die Formel:

$$V = 3710,0 + 4,9676 t + 0,0014585 t^2 + 0,00012271 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,0013390 t + 0,00000039314 t^2 + 0,000000033075 t^3 \quad (2)$$

(Lgg. 0,12678 - 3      0,59454 - 7      0,51950 - 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	0°,0	1,00019	1,00000	8	26°,8	1,03687	1,03681
2	2,7	1,00350	1,00362	9	35,6	1,04965	— 1,04966
3	7,2	1,00970	1,00967	10	36,3	1,05019	— 1,05071
4	9,5	1,01270	1,01279	11	41,5	1,05869	+ 1,05861
5	14,8	1,01995	1,02002	12	44,0	1,06272	+ 1,06250
6	18,3	1,02472	1,02483	13	45,3	1,06461	— 1,06454
7	22,8	1,03121	1,03112				

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechn.
14 ( ) und 18 (—)		32°,3 und 46°,8	1,04477	1,06696	1,06692
15 ( ) - 19 (—)		32,8 - 50,9	1,04551	1,07351	1,07353
16 ( ) - 20 (+)		37,7 - 56,5	1,05281	1,08306	1,08287
17 ( ) - 21 (+)		39,1 - 63,1	1,05493	1,09416	1,09437

112) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $A$ , giebt für das wahre Volum des Ameisenäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,00136611 t - 0,00000015426 t^2 + 0,000000045413 t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,13549 - 3      0,18825 - 7      0,65718 - 8)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $F$ :

$$V = 1 + 0,0013628 t + 0,00000042502 t^2 + 0,000000033084 t^3 \quad (II)$$

(Lgg. 0,13444 - 3      0,62841 - 7      0,51962 - 8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00136446 t + 0,00000013538 t^2 + 0,000000039248 t^3 \quad (III)$$

(Lgg. 0,13496 - 3      0,13156 - 7      0,59382 - 8)

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Ameisenäther:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III (Mitt.)		I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	30°	1,04207	1,04216	1,04211
5	1,00684	1,00682	1,00683	35	1,04957	1,04964	1,04960
10	1,01368	1,01370	1,01369	40	1,05730	1,05731	1,05730
15	1,02060	1,02065	1,02062	45	1,06531	1,06520	1,06525
20	1,02762	1,02769	1,02766	50	1,07370	1,07334	1,07347
25	1,03476	1,03486	1,03481	55	1,08223	1,08174	1,08199

Die Ausdehnung des Ameisenäthers ist früher von Pierre untersucht worden. 1 Volum bei 0° erfüllt:

	bei 25°	bei 55°
nach meiner Formel III:	1,03481	1,08199
nach Pierre's Formel '):	1,03502	1,08329.

113) Das specifische Gewicht des Ameisenäthers fand ich:  
mit App. I 0,92544 für 15°,7  
- - II 0,92548 - -

Im Mittel 0,92546 für 15°,7; d. i. reducirt: 0,94474 für 0°.

Früher bestimmten:

Pierre	0,93565	für 0°; d. i. red.: 0,93565	für 0°
Kopp (früher)	0,9188	- 17 ; - - -	0,9394 - -
Liebig	0,912	?	

Meine neuere Bestimmung differirt von der Pierre's um 1 Procent. — Ich halte meine neuere Bestimmung für genauer als meine frühere, weil die von dem Ameisenäther am schwierigsten fern zu haltende Verunreinigung, Aether, das specifische Gewicht leicht zu klein erscheinen lassen kann. Nach dieser neueren Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Ameisenäthers:

bei 0°: 78,328 (für A.G. H=1) od. 979,10 (für A.G. O=100)  
bei 54 ,9: 84,738 - - - - - 1059,2 - - - - -

Essigholzäther (essigsäures Methyloxyd;  $C_6H_6O_4$ ).

114) Essigholzäther stellte ich dar durch Destillation von 7 Theilen entwässerten Bleizuckers,  $1\frac{1}{2}$  Holzgeist und

1) A. a. O. S 384, Pierre's Formel ist:

$$V = 1 + 0,001325204736811 t + 0,000002862484685 t^2 + 0,000000006618006 t^3.$$

2½ Schwefelsäurehydrat, Waschen des Destillats mit Kalkmilch, Zusammenstehenlassen mit (mit wiederholt erneuertem) Chlorcalcium, Abgießen der Flüssigkeit und Rectification derselben.

0,4813 des Destillats gaben mir bei der Analyse 0,8533 Kohlensäure und 0,3575 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_6H_6O_4$ .
Kohlenstoff	48,35	48,65
Wasserstoff	8,25	8,11
Sauerstoff	43,40	43,24.

115) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corrigirt) B.St. 748<sup>mm</sup>,3, zeigte Thermometer 6:

		Corr. f. d. Scala.	Reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, schwan- kend	56°,3 bis 56,5	56,5 bis 56,7	56,9 bis 57,1
mit der Kugel im Dampf, constant	53,7	55,9	56,3.

Der Siedepunkt des Essigholzäthers liegt nach diesen Beobachtungen für 760<sup>mm</sup> B.St. bei 56°,3. Frühere Bestimmungen ergaben:

	(Uncorr.) B. St.		Red. auf 760 <sup>mm</sup> B.St.
Kopp (früher)	55°,7	757 <sup>mm</sup> (Platin zugegen)	55°,8
Löwig	56 ,2	730	57 ,3
Dumas u. Pél.	58	762	57 ,9
Pierre	59 ,5	761 (Glasstücke zugeg.)	59 ,5.

Keine dieser Beobachtungen ist meines Wissens für die herausragende Thermometerröhre corrigirt; bei allen tauchte die Thermometerkugel in die Flüssigkeit.

116) Die Ausdehnung des Essigholzäthers bestimmte ich in zwei Versuchsreihen:

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 9 und Dilatometer A.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	6185,7	6	17°,6	6330,1
2	6,5	6237,2	7	18,7	6339,4
3	9,1	6258,1	8	22,5	6372,7
4	9,7	6263,0	9	23,4	6380,8
5	11,5	6278,0	10	28,0	6421,5

Mit einer kleineren Quantität des Essigäthers wurde weiter beobachtet:

11	28°,2	6192,9	19	42°,6	6324,3	—
12	29,1	6200,5	20	45,3	6349,6	+
13	29,8	6206,2	21	47,1	6366,8	—
14	32,9	6234,8	22	48,3	6377,5	—
15	33,7	6242,3	23	48,9	6382,9	+
16	37,8	6279,5	24	50,5	6399,6	+
17	38,8	6288,9	25	52,6	6418,8	+
18	39,3	6292,6				+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus den Combinationen 11 und 16, 12 und 17, 13 und 18, 14 und 19 und 15 und 20, und aus den Combinationen 11 und 21, 12 und 22, 13 und 23, 14 und 24 und 15 und 25, so findet man für das scheinbare Volum des Essigholzäthers in Dilatometer A die Formel:

$$v = 6186,5 + 7,5406 t + 0,036485 t^2 - 0,00017182 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,0012189 t + 0,0000058976 t^2 - 0,000000027773 t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,08597 — 3      0,77067 — 6      0,44363 — 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	0°,0	0,99987	1,00000	6	17°,6	1,02321	1,02313
2	6,5	1,00820	1,00816	7	18,7	1,02471	1,02467
3	9,1	1,01157	1,01156	8	22,5	1,03010	1,03009
4	9,7	1,01237	1,01235	9	23,4	1,03141	1,03139
5	11,5	1,01479	1,01476	10	28,0	1,03799	1,03814

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:



No.		bei		wie	zu	
					beobacht.	berechnet
11 ( )	und 16 (—)	28°,2	und 37°,8	1,03844	1,05296	1,05300
12 ( )	- 17 (—)	29,1	- 38,8	1,03978	1,05460	1,05455
13 ( )	- 18 (+)	29,8	- 39,3	1,04083	1,05532	1,05532
14 ( )	- 19 (—)	32,9	- 42,6	1,04549	1,06050	1,06048
15 ( )	- 20 (+)	33,7	- 45,3	1,04672	1,06471	1,06474
11 ( )	- 21 (—)	28,2	- 47,1	1,03844	1,06760	1,06759
12 ( )	- 22 (—)	29,1	- 48,3	1,03978	1,06946	1,06950
13 ( )	- 23 (+)	29,8	- 48,9	1,04083	1,07046	1,07045
14 ( )	- 24 (+)	32,9	- 50,5	1,04549	1,07312	1,07301
15 ( )	- 25 (+)	33,7	- 52,6	1,04672	1,07632	1,07639

117) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 2 und Dilatometer *F*.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	3714,7	9	23°,2	3829,9
2	4,2	3735,1	10	27,7	3854,1
3	5,8	3742,3	11	35,7	3898,0
4	10,3	3764,0	12	36,0	3899,6
5	11,7	3771,3	13	42,4	3936,3
6	17,5	3800,9	14	44,0	3945,3
7	18,5	3806,6	15	44,4	3947,7
8	22,3	3825,2			

Mit einer kleineren Quantität Essigholzäther wurde weiter beobachtet:

16	29°,6	3730,7	21	51°,3	3851,0
17	30,0	3732,3	22	52,9	3861,1
18	31,5	3740,0	23	54,2	3867,9
19	32,2	3744,1	24	54,3	3868,7
20	33,1	3749,2	25	62,3	3917,7

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 15, und aus den Combinationen 16 und 21, 17 und 22, 18 und 23, 19 und 24 und 20 und 25, so findet man für das scheinbare Volum des Essigholzäthers in Dilatometer *F* die Formel:

$$V = 3714,4 + 4,7893 t + 0,007195 t^2 + 0,000075437 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,0012894 t + 0,0000019370 t^2 + 0,000000020309 t^3 \quad (2)$$

$$(Lgg. \quad 0,11038 - 3 \quad 0,28714 - 6 \quad 0,30769 - 8)$$

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	0°,0	1,00008	1,00000	9	23°,2	1,03110	1,03120
2	4°,2	1,00557	1,00541	10	27°,7	1,03761	1,03764
3	5°,8	1,00751	1,00755	11	35°,7	1,04943	—
4	10°,3	1,01335	1,01351	12	36°,0	1,04986	+
5	11°,7	1,01532	1,01539	13	42°,4	1,05974	—
6	17°,5	1,02329	1,02326	14	44°,0	1,06216	+
7	18°,5	1,02482	1,02464	15	44°,4	1,06281	+
8	22°,3	1,02983	1,02994				

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechn.
16 ( )	und 21 (—)	29°,6	und 51°,3	1,04040	1,07395
17 ( )	- 22 (—)	30°,0	- 52°,9	1,04097	1,07691
18 ( )	- 23 (+)	31°,5	- 54°,2	1,04317	1,07884
19 ( )	- 24 (+)	32°,2	- 54°,3	1,04424	1,07899
20 ( )	- 25 (+)	33°,1	- 62°,3	1,04554	1,09253

118) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *A*, giebt für das wahre Volum des Essigholzäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,0012426 t + 0,0000059266 t^2 - 0,000000027633 t^3 \quad (I)$$

$$(Lgg. \quad 0,09433 - 3 \quad 0,77280 - 6 \quad 0,44143 - 8)$$

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *F*:

$$V = 1 + 0,0013132 t + 0,0000019677 t^2 + 0,000000020355 t^3 \quad (II)$$

$$(Lgg. \quad 0,11833 - 3 \quad 0,29396 - 6 \quad 0,30867 - 8).$$

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,0012779 t + 0,0000039471 t^2 - 0,000000003639 t^3 \quad (III)$$

$$(Lgg. \quad 0,10650 - 3 \quad 0,59628 - 6 \quad 0,56098 - 9).$$

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Essigholzäther:

Temp.	Vwahres Volum.			Temp.	Vwahres Volum.		
	I.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	30°	1,04186	1,04172	1,04179
5	1,00636	1,00662	1,00649	35	1,04957	1,04924	1,04940
10	1,01299	1,01335	1,01317	40	1,05741	1,05698	1,05719
15	1,01988	1,02021	1,02004	45	1,06541	1,06492	1,06517
20	1,02700	1,02721	1,02710	50	1,07350	1,07312	1,07331
25	1,03433	1,03438	1,03435	55	1,08167	1,08156	1,08161

Die Ausdehnung des Essigholzäthers ist früher von Pierre untersucht worden. 1 Volum bei 0° erfüllt:

	bei 23°	bei 53°
nach meiner Formel III	1,03435	1,08161
nach Pierre's Formel 1)	1,03429	1,08079.

119) Das spec. Gewicht des Essigholzäthers fand ich:

mit App. I 0,9373 für 15°,6

- - II 0,9374 - - -

Im Mittel 0,93735 für 15°,6; d. i. red.: 0,95620 für 0°.

Frühere Bestimmungen sind:

Dumas u. Pél. 0,919 für 22°; d. i. red.: 0,9447 für 0°.

Kopp (früher) 0,9085 - 21 ; - - - 0,9328 - -

Pierre 0,8668 - 0 ; - - - 0,8668 - -

Meine neuere Bestimmung differirt von der Dumas's und Péligot's um 1,3, von meiner früheren um 2,5 Procent. Pierre's Angabe ist von allen anderen so verschieden, dafs nicht wohl zu glauben ist, die von ihm angegebene Zahl sey richtig. Ich vermuthe, dafs hier ein Irrthum in der Aufzeichnung der Beobachtung stattgefunden hat.

Nach meiner neueren Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Essigholzäthers:

bei 0° 77,390 (für A.G. H=1) od. 967,36 (für A.G. O=100)

- 56 ,3 83,872 - - - - - 1048,4 - - - -

Essigäther (Essigsaures Aethyloxyd;  $C_4H_8O_4$ ).

120) Essigäther bereitete ich durch Destillation von 10 Th. entwässerten Bleizuckers mit 4 Th. Alkohol und 4 Th Schwefelsäurehydrat. Das Destillat wurde mit Kalkmilch und wiederholt mit sehr vielem Wasser gewaschen, mit öfters erneuertem Chlorcalcium zusammengestellt, abgegossen, recti-

1) A. a. O. Seite 387. Pierre's Formel ist:

$$V = 1 + 0,001295954262601 t + 0,000002909820130 t^2 + 0,000000004256971 t^3.$$

ficirt, der zuerst übergehende Theil, welcher Aether enthalten könnte, besonders aufgefangen, was hernach überging wiederum mit Chlorcalcium zusammengebracht, abgessen und rectificirt.

Von 0,3807 des Destillats erhielt ich bei der Analyse 0,7568 Kohlensäure und 0,3263 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_3H_5O_4$ .
Kohlenstoff	54,22	54,55
Wasserstoff	9,52	9,09
Sauerstoff	36,26	36,36.

121) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corrig.) B.St. 744<sup>mm</sup>,9, zeigte Thermometer 6:

Corr. f. d. Reduc. auf  
Scala 760<sup>mm</sup> B.St.

mit der Kugel in der Flüssigkeit sowohl,  
als in dem Dampf

73°,4 73,7 74,3.

Der Siedepunkt des Essigäthers ist hiernach für 760<sup>mm</sup> B.St. 74°,3. Frühere Bestimmungen sind:

	(Uncorr.) B.St.	Red. auf 760 <sup>mm</sup> B.St.
Thénard	71°	750 <sup>mm</sup> 71°,4
Dumas und Boullay	74	760 74.

Bei diesen Beobachtungen tauchte die Thermometerkugel in die Flüssigkeit; keine der Angaben ist für die herausragende Thermometerröhre corrigirt.

122) Ueber die Ausdehnung des Essigäthers habe ich zwei Versuchsreihen angestellt.

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 3 und Dilatometer E:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	4679,6	7	22°,7	4817,1
2	4,8	4706,4	8	24,9	4831,2
3	6,1	4714,0	9	27,2	4846,7
4	10,1	4739,3	10	32,7	4883,0
5	13,6	4760,6	11	33,1	4884,5
6	18,9	4793,1	12	37,1	4911,8

Mit einer kleineren Quantität Essigäther wurde weiter beobachtet:

No.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.		No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
13	41°,1	4708,6	—	21	63°,4	4864,8	+
14	42,4	4717,4	—	22	63,4	4865,2	+
15	44,9	4733,4	+	23	67,5	4896,3	—
16	45,1	4735,2	—	24	68,4	4902,5	—
17	45,5	4737,6	+	25	69,1	4907,7	+
18	55,2	4806,1	—	26	70,1	4915,0	+
19	56,7	4815,7	+	27	71,7	4927,9	+
20	57,4	4821,3	—				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 6, aus 7 bis 12, aus den Combinationen 13 und 18, 14 und 20, 15 und 21, 16 und 20, 17 und 22 und 15 und 19, und aus den Combinationen 13 und 23, 14 und 24, 15 und 25, 16 und 24, 17 und 26, und 17 und 27, so findet man für das scheinbare Volum des Essigäthers in Dilatometer *E* die Formel:

$$B = 4679,5 + 5,7173 t + 0,0145254 t^2 + 0,000017614 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00122177 t + 0,0000031041 t^2 + 0,000000037640 t^3 \quad (1)$$

$$(Lgg. \quad 0,08699 - 3 \quad 0,49193 - 6 \quad 0,57565 - 9).$$

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	0°,0	1,00002	1,00000	7	22°,7	1,02940	1,02937
2	4,8	1,00575	1,00594	8	24,9	1,03242	1,03240
3	6,1	1,00737	1,00757	9	27,2	1,03573	1,03561
4	10,1	1,01278	1,01266	10	32,7	1,04349	— 1,04340
5	13,6	1,01733	1,01720	11	33,1	1,04381	+ 1,04398
6	18,9	1,02428	1,02423	12	37,1	1,04964	+ 1,04979

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechn.
13 (—)	und 18 (—)	41°,1 und 55°,2	1,05571	1,07757	1,07753
14 (—)	- 20 (—)	42,4 - 57,4	1,05767	1,08096	1,08107
15 (+)	- 21 (+)	44,9 - 63,4	1,06146	1,09093	1,09090
16 (—)	- 20 (—)	45,1 - 57,4	1,06176	1,08106	1,08107
17 (+)	- 22 (+)	45,5 - 63,4	1,06237	1,09098	1,09090
15 (+)	- 19 (+)	44,9 - 56,7	1,06146	1,07992	1,07794
13 (—)	- 23 (—)	41,1 - 67,5	1,05571	1,09779	1,09777
14 (—)	- 24 (—)	42,4 - 68,4	1,05767	1,09917	1,09929
15 (+)	- 25 (+)	44,9 - 69,1	1,06146	1,10055	1,10048
16 (—)	- 24 (—)	45,1 - 68,4	1,06176	1,09927	1,09929
17 (+)	- 26 (+)	45,5 - 70,1	1,06237	1,10215	1,10220
17 (+)	- 27 (+)	45,5 - 71,7	1,06237	1,10504	1,10495

123) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 9 und Dilatometer *D*.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.	No.	Temp.	Scheinb. Vol.
1	0°,0	4691,0	7	22°,5	4827,5
2	4,7	4717,8	8	24,7	4841,4
3	6,0	4725,9	9	26,9	4856,1
4	10,1	4750,1	10	34,7	4908,4
5	13,8	4771,9	11	38,6	4934,6
6	18,9	4804,0	12	39,4	4939,9

Mit einer kleineren Quantität Essigäther wurde weiter beobachtet:

13	41°,5	4705,3	—	22	58°,5	4822,9	+
14	42,2	4710,5	—	23	62,3	4850,1	+
15	45,7	4732,2	+	24	64,1	4861,9	+
16	46,5	4737,7	—	25	66,1	4879,6	—
17	47,0	4741,4	+	26	67,4	4887,9	+
18	48,4	4752,1	+	27	69,9	4909,6	—
19	54,0	4790,2	—	28	72,7	4929,7	—
20	55,9	4804,5	—	29	72,8	4929,6	+
21	57,7	4817,8	—	30	74,8	4944,8	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 6, aus 7 bis 12, aus den Combinationen 13 und 19, 14 und 20, 15 und 22, 16 und 21, 17 und 23 und 18 und 24, und aus den Combinationen 13 und 25 14 und 27, 15 und 26, 16 und 28, 17 und 29 und 18 und 30, so findet man für das scheinbare Volum des Essigäthers in Dilatometer *D* die Formel:

$$V = 4689,1 + 0,0001 t + 0,0057248 t^2 + 0,00092512 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00127959 t + 0,0000012209 t^2 + 0,000000019729 t^3 \quad (2)$$

(Lgg. 0,10707 — 3      0,08667 — 6      0,29511 — 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum	No.	Temp.	Scheinbares Volum
		beob.			beob.
1	0°,0	1,00041	7	22°,5	1,02952
2	4,7	1,00612	8	24,7	1,03248
3	6,0	1,00785	9	26,9	1,03561
4	10,1	1,01301	10	34,7	1,04677
5	13,8	1,01766	11	38,6	1,05236
6	18,9	1,02450	12	39,4	1,05349

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechn.
13	(-) und 19 (-)	41° 5 und 54° 0	1,05661	1,07567	1,07577
14	(-) - 20 (-)	42, 2 - 55, 9	1,05765	1,07876	1,07880
15	(+) - 22 (+)	45, 7 - 58, 5	1,06291	1,08328	1,08300
16	(-) - 21 (-)	46, 5 - 57, 7	1,06412	1,08211	1,08168
17	(+) - 23 (+)	47, 0 - 62, 3	1,06489	1,08930	1,08923
18	(+) - 24 (+)	48, 4 - 64, 1	1,06703	1,09168	1,09224
13	(-) - 25 (-)	41, 5 - 66, 1	1,05661	1,09575	1,09561
14	(-) - 27 (-)	42, 2 - 69, 9	1,05765	1,10235	1,10215
15	(+) - 26 (+)	45, 7 - 67, 4	1,06291	1,09788	1,09783
16	(-) - 28 (-)	46, 5 - 72, 7	1,06412	1,10724	1,10706
17	(+) - 29 (+)	47, 0 - 72, 8	1,06489	1,10716	1,10723
18	(+) - 30 (+)	48, 4 - 74, 8	1,06703	1,11030	1,11080

124) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $E$ , giebt für das wahre Volum des Essigäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,00124505 t + 0,0000031325 t^2 + 0,000000038363 t^3 \quad (I)$$

(Lgg. 0,09519 - 3    0,49589 - 6    0,58391 - 9)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $D$ :

$$V = 1 + 0,00130256 t + 0,0000012503 t^2 + 0,000000019757 t^3 \quad (II)$$

(Lgg. 0,11479 - 3    0,09701 - 6    0,29572 - 8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,0012738 t + 0,0000021914 t^2 + 0,000000011797 t^3 \quad (III)$$

(Lgg. 0,10510 - 3    0,34072 - 6    0,07177 - 8).

Folgende Tabelle giebt die Endresultate der beiden Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Essigäther:

Temp.	Vwahres Volum.			Temp.	Vwahres Volum.		
	I.	II.	III (Mitt.)		I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	40°	1,05506	1,05536	1,05521
5	1,00631	1,00654	1,00642	45	1,06272	1,06294	1,06283
10	1,01276	1,01318	1,01297	50	1,07056	1,07073	1,07064
15	1,01939	1,01989	1,01964	55	1,07860	1,07871	1,07865
20	1,02618	1,02671	1,02644	60	1,08681	1,08692	1,08686
25	1,03315	1,03365	1,03340	65	1,09521	1,09537	1,09529
30	1,04027	1,04074	1,04050	70	1,10382	1,10409	1,10395
35	1,04758	1,04797	1,04778	75	1,11262	1,11305	1,11284

125) Das spezifische Gewicht des Essigäthers fand ich:

18 \*

mit App. I 0,89260 für 15°, d. i. reducirt: 0,91048 für 0°  
 - - II 0,89277 - 15°, - - - 0,91044 - -

Im Mittel 0,91046 für 0°

Frühere Bestimmungen sind:

Thénard 0,866 für 7°, d. i. reducirt: 0,874 für 0°

Liebig 0,89 - 15°; - - - 0,907 - -

Thénard's Beobachtung wurde wahrscheinlich an einem Präparat gemacht, welches mit Aether verunreinigt war.

Nach meiner Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Essigäthers: bei 0°: 96,654 (für A.G. H=1) od. 1208,2 (für A.G. O=100)  
 bei 74°,3: 107,44 - - - - - 1343,0 - - - - -

Butterholzäther <sup>1)</sup> (buttersaures Methyloxyd;  $C_{10}H_{10}O_4$ ).

126) Butterholzäther bereitete ich durch Destillation von buttersaurem Natron mit eben so viel Schwefelsäure und halb so viel Holzgeist; das zuerst Uebergehende wurde wiederholt zurückgegossen, sodann dem Destillat Wasser zugesetzt, der oben aufschwimmende Aether mit Kalkmilch gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die von dem Chlorcalcium abgeessene Flüssigkeit kam bei 85° in's Sieden; der Siedepunkt stieg rasch bis 91,3, von wo an er sich nur langsam änderte. Das Thermometer zeigte 92,1, als die Kugel desselben frei von Flüssigkeit geworden war, und stieg dann noch (die Kugel im Dampf) bis 94°,5, wo es sich sehr constant erhielt. (Diese Angaben sind weder corrigirt für die herausragende Thermometerröhre, noch für den B.St.)

0,2976 des Destillats gaben mir bei der Analyse 0,6314 Kohlensäure und 0,2601 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{10}H_{10}O_4$ .
Kohlenstoff	57,86	58,82
Wasserstoff	9,71	9,80
Sauerstoff	32,43	31,38.

1) Die drei Flüssigkeiten, deren Untersuchung jetzt folgt, standen mir nur



127) Bei der Siedepunktsbestimmung dieses Destillats, (corrigirt) B.St. 736<sup>mm</sup>, 4, zeigte Thermometer 6 successive:

	Corr. f. d. Scala.		Reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, bei anfangendem Sieden	85°,7	86°,2	87°,1
rasch steigend bis	90°,4	91°,0	91°,9
dann sehr langsam steigend bis	91°,3	91°,9	92°,8
mit der Kugel halb im Dampf	92°,6	93°,2	94°,1
mit der Kugel ganz im Dampf, sehr constant	94°,3	95°,0	95°,9.

Nach diesen Beobachtungen ist der Siedepunkt des Butterholzäthers für 760<sup>mm</sup> B.St. zu 95°,9 zu setzen. Pelouze und Gélis Angabe, er sey gegen 102°, ist zu hoch.

128) Die Ausdehnung des Butterholzäthers habe ich in zwei Versuchsreihen untersucht.

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 3 und Dilatometer B:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	7°,1	3569,8	6	40°,7	3721,3
2	8°,3	3574,9	7	50°,2	3768,6
3	13°,4	3596,4	8	51°,8	3776,4
4	21°,5	3632,3	9	55°,6	3795,9
5	38°,5	3710,6			

Mit einer kleineren Quantität Butterholzäther wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
10	51°,0	3604,6	18	75°,0	3727,7
11	52°,1	3610,2	19	83°,7	3775,2
12	53°,5	3616,8	20	85°,6	3786,5
13	54°,3	3620,9	21	86°,0	3789,0
14	60°,9	3654,0	22	86°,2	3790,2
15	71°,3	3707,7	23	87°,3	3796,0
16	72°,5	3713,5	24	87°,6	3797,7
17	74°,6	3725,4	25	88°,0	3800,7

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus den

in verhältnißmäßig kleiner Quantität zu Gebot, und ich konnte deshalb eine Reinigung durch fractionirte Destillation, wie sie wünschenswerth gewesen wäre, nicht vornehmen.

Combinationen 10 und 15, 11 und 17, 12 und 19, 13 und 16, 14 und 18, und aus den Combinationen 10 und 20, 11 und 21, 12 und 22, 13 und 23, 14 und 24, und 14 und 25, so findet man für das scheinbare Volum des Buterholzäthers in Dilatometer *B* die Formel:

$$V = 3539,2 + 4,2258 t + 0,004309 t^2 + 0,0004739 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00119403 t + 0,0000012175 t^2 + 0,000000013390 t^3 \quad (1)$$

$$(Lgg. \quad 0,07701 - 3 \quad 0,08548 - 6 \quad 0,12679 - 8).$$

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beob.	berechn			beob.	berechn.	
1	7°,1	1,00865	1,00854	6	40°,7	1,05145	+	1,05152
2	8,3	1,01009	1,01000	7	50,2	1,06482	—	1,06470
3	13,4	1,01616	1,01625	8	51,8	1,06702	+	1,06698
4	21,5	1,02631	1,02636	9	55,6	1,07253	+	1,07245
5	38,5	1,04843	—					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu		
				beobacht.	berechn.	
10	(—) und 15	(—)	51° 0 und 71° 3	1,06584	1,09633	1,09617
11	(—) - 17	(—)	52,1 - 74,6	1,06740	1,10146	1,10141
12	(—) - 19	(—)	53,5 - 83,7	1,06941	1,11625	1,11632
13	(+) - 16	(+)	54,3 - 72,5	1,07057	1,09795	1,09807
14	(+) - 18	(+)	60,9 - 75,0	1,08026	1,10205	1,10205
10	(—) - 20	(—)	51,0 - 85,6	1,06584	1,11963	1,11953
11	(—) - 21	(—)	52,1 - 86,0	1,06740	1,12026	1,12021
12	(—) - 22	(—)	53,5 - 86,2	1,06941	1,12068	1,12055
13	(+) - 23	(+)	54,3 - 87,3	1,07057	1,12238	1,12243
14	(+) - 24	(+)	60,9 - 87,6	1,08026	1,12274	1,12293
14	(+) - 25	(+)	60,9 - 88,0	1,08026	1,12363	1,12363

129) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 2 und Dilatometer *C*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	6°,9	3906,8	6	38°,4	4061,6	+
2	8,1	3912,1	7	50,5	4126,2	—
3	13,1	3935,5	8	52,7	4138,5	+
4	21,3	3974,9	9	57,1	4163,7	+
5	37,5	4055,9	—			

Mit einer kleineren Quantität Butterholzäther wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
10	50°,7	3926,8	—	19	72°,9	4051,4	+
11	52,9	3939,4	—	20	76,3	4070,7	+
12	54,0	3944,4	—	21	85,5	4126,1	—
13	54,8	3949,2	+	22	86,7	4133,8	+
14	61,2	3984,2	+	23	90,2	4156,9	—
15	71,2	4040,8	—	24	92,1	4168,8	—
16	71,6	4043,3	—	25	92,2	4169,2	+
17	72,4	4048,1	—	26	92,3	4169,4	+
18	72,7	4049,6	+	27	94,6	4184,2	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus den Combinationen 10 und 16, 11 und 17, 12 und 21, 13 und 19, 14 und 20 und 14 und 22, und aus den Combinationen 10 und 21, 11 und 23, 15 und 24, 13 und 25, 14 und 26 und 18 und 27, so findet man für das scheinbare Volum des Butterholzäthers in Dilatometer C die Formel:

$$V = 3875,6 + 4,4463 t + 0,0090864 t^2 + 0,000023952 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00114726 t + 0,0000023445 t^2 + 0,000000061801 t^3 \quad (2)$$

$$(Lgg. \quad 0,05966 - 3 \quad 0,37005 - 6 \quad 0,79100 - 9).$$

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beobacht.	berechn.			beobacht.	berechn.	
1	6°,9	1,00805	1,00803	6	38°,4	1,04799	+	1,04786
2	8,1	1,00942	1,00944	7	50,5	1,06466	—	1,06472
3	13,1	1,01546	1,01544	8	52,7	1,06783	+	1,06787
4	21,3	1,02562	1,02556	9	57,1	1,07434	+	1,07430
5	37,5	1,04652	—					
			1,04665					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechnet
10 (—) und 16 (—)		50°,7 und 71° 6	1,06501	1,09661	1,09643
11 (—) - 17 (—)		52,9 - 72,4	1,06816	1,09763	1,09770
12 (—) - 21 (—)		54,0 - 85,5	1,06976	1,11904	1,11909
13 (+) - 19 (+)		54,8 - 72,9	1,07093	1,09864	1,09850
14 (+) - 20 (+)		61,2 - 76,3	1,08041	1,10387	1,10392

No.		bei	wie	zu	
				beobach.	berechn.
14 (+)	und 22 (+)	61°,2	und 86°,7	1,08041	1,12098
10 (-)	- 21 (-)	50,7	- 85,5	1,06501	1,11906
11 (-)	- 23 (-)	52,9	- 90,2	1,06816	1,12713
15 (-)	- 24 (-)	71,2	- 92,1	1,09580	1,13051
13 (+)	- 25 (+)	54,8	- 92,2	1,07093	1,13059
14 (+)	- 26 (+)	61,2	- 92,3	1,08041	1,13063
18 (+)	- 27 (+)	72,7	- 94,6	1,09816	1,13466

130) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *B*, giebt für das wahre Volum des Butterholzäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,00121956 t + 0,0000012480 t^2 + 0,000000013421 t^3 \quad (I)$$

(Lgg. 0,08620 - 3    0,09621 - 6    0,12778 - 8)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *G*:

$$V = 1 + 0,00117174 t + 0,0000023726 t^2 + 0,0000000062375 t^3 \quad (II)$$

(Lgg. 0,06883 - 3    0,37522 - 6    0,79502 - 9).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00119565 t + 0,0000018103 t^2 + 0,0000000098292 t^3 \quad (III)$$

(Lgg. 0,07760 - 3    0,25775 - 6    0,99252 - 9).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Butterholzäther:

Temp.	V <sub>wahres</sub> Volum.			Temp.	V <sub>wahres</sub> Volum		
	I.	II.	III (Mitt.)		I.	II	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	55°	1,07308	1,07266	1,07287
5	1,00613	1,00592	1,00603	60	1,08056	1,08019	1,08037
10	1,01234	1,01197	1,01216	65	1,08823	1,08789	1,08806
15	1,01862	1,01813	1,01837	70	1,09608	1,09579	1,09594
20	1,02500	1,02443	1,02471	75	1,10415	1,10385	1,10400
25	1,03148	1,03077	1,03113	80	1,11242	1,11211	1,11226
30	1,03807	1,03746	1,03776	85	1,12092	1,12057	1,12074
35	1,04479	1,04419	1,04449	90	1,12965	1,12923	1,12944
40	1,05164	1,05107	1,05135	95	1,13863	1,13807	1,13835
45	1,05863	1,05810	1,05836	100	1,14786	1,14714	1,14750
50	1,06578	1,06530	1,06554				

131) Das spec. Gewicht des Butterholzäthers fand ich:  
mit App. I 0,9046 für 15°,5  
- - II 0,9044 - - -

Im Mittel 0,9045 für 15°,5; d. i. reduc.: 0,92098 für 0°.

Hiernach ist das specifische Volum des Butterholzäthers:  
 bei 0° 110,75 (für A. G. H=1) od. 1384,4 (für A. G. O=100)  
 - 95°,9 126,26 - - - - - 1578,2 - - - - -

Butteräther (Buttersaures Aethyloxyd;  $C_{12}H_{12}O_4$ ).

132) Butteräther bereitete ich nach Pelouze und Géli's Methode, durch Mischen von Weingeist, Buttersäure und Schwefelsäurehydrat. Aufser dem unmittelbar sich oben abscheidenden Butteräther erhält man noch etwas desselben durch fractionirte Destillation der unteren Schicht Flüssigkeit. — Der so erhaltene Butteräther wurde mit Kalkmilch gewaschen, mit (wiederholt erneuertem) Chlorcalcium getrocknet, abgessen und rectificirt. Das Sieden begann bei 96°; das Thermometer stieg schnell bis 109°,4, und änderte dann seinen Stand nur langsam. Was jetzt übergang wurde besonders aufgefangen. Als die Flüssigkeit im Destillationsgefäfs sich so weit verringert hatte, dafs die Kugel des Thermometers sich im Dampf befand, zeigte dieses 112°,6. (Diese Temperaturangaben sind weder für die herausragende Thermometerröhre noch für den B.St. corrigirt.)

0,5262 des bei einer höheren Temperatur als 109°,4 übergegangenen Destillats gaben mir bei der Analyse 1,1780 Kohlensäure und 0,4855 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{12}H_{12}O_4$ .
Kohlenstoff	61,06	62,07
Wasserstoff	10,25	10,34
Sauerstoff	28,69	27,59.

133) Bei der Siedepunktsbestimmung für dieses Destillat, (corr.) B. St. 755<sup>mm</sup>,9, zeigte Thermometer 6 successive:

Corr. f. d. Reduc. auf  
 Scala 760<sup>mm</sup> B. St.

mit der Kugel in der Flüssigkeit, bei an-  
 fangendem Sieden  
 rasch steigend bis  
 wo es anscheinend constant blieb;  
 bei längerem Sieden stieg es aber

106°,2 107°,3 107°,5  
 110°,9 112°,0 112°,2

Corr. f. d. Red. auf  
Scala. 760<sup>mm</sup> B. St.

noch langsam, und zeigte bei der letzten Beobachtung

113°,0 114°,1 114°,3

dann, als noch mehr Flüssigkeit abdestillirt war,

mit der Kugel im Dampf

113,5 114,6 114,8.

Lerch und Pelouze und Gélis geben als den Siedepunkt des Butteräthers (wohl ohne alle Correction) 110° an. Diese Angabe erinnert an diejenige unter den obigen Beobachtungen, wo der Siedepunkt constant zu seyn schien, aber es nicht war. — Nach den vorstehenden Versuchen ist der Siedepunkt des Butteräthers für 760<sup>mm</sup> B. St. 114°,8.

134) Ueber die Ausdehnung des Butteräthers habe ich viele Versuche angestellt, ohne zu einem ganz genügenden Resultat zu kommen. Ich will hier nur diejenigen specieller mittheilen, welche mir der Wahrheit sich am meisten zu nähern scheinen. Uebrigens zeigt wohl gerade das Folgende, wie nützlich es ist, sich nie mit Einer Versuchsreihe zu begnügen, sondern mehrere von einander ganz unabhängige anzustellen; man nimmt so Fehlerquellen wahr, die bei Einer Versuchsreihe verborgen geblieben wären.

Bei einer ersten Versuchsreihe über die Ausdehnung des eben besprochenen Destillats machte ich (mit Thermometer 9 und Dilatometer G) 21 Beobachtungen für Temperaturen zwischen 11° und 104°; vollständig berechnet, gaben diese die (für die Glasausdehnung corrigirte) Formel:

$$V = 1 + 0,00124459 t + 0,00000083709 t^2 + 0,000000012234 t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,09503 — 3      0,92278 — 7      0,08757 — 8)

nach welcher  $V$  für 50° = 1,06585, für 90° = 1,12772, für 115° = 1,17281.

Bei einer zweiten Versuchsreihe bildete sich, als die Temperatur auf etwa 100° gestiegen war, in der Dilatometerkugel ein Dampfbläschen (es war das einzige Mal, dafs dieses statt hatte). Ich liefs deshalb alle hier angestellten Versuche unberechnet.

Bei einer dritten Versuchsreihe machte ich (mit Thermometer 3 und Dilatometer E) 21 Beobachtungen für Temperaturen zwischen 13° und 104°; vollständig berechnet,

gaben diese die (für die Glasausdehnung corrigirte) Formel:

$$V = 1 + 0,00126628 t + 0,000000063615 t^2 + 0,000000018423 t^3 \quad (\text{III})$$

(Lgg. 0,10253 - 3    0,80356 - 8    0,26536 - 8).

nach welcher  $V$  für  $50^\circ = 1,06577$ , für  $90^\circ = 1,12792$ , für  $115^\circ = 1,17448$ .

Da diese beiden Formeln zu verschiedene Resultate für das Volum in der Nähe des Siedepunkts gaben, stellte ich eine vierte Versuchsreihe an (mit Thermometer 8 und Dilatometer  $B$ ). 20 Beobachtungen für Temperaturen zwischen  $10^\circ$  und  $106^\circ$  gaben, vollständig berechnet, die (für die Glasausdehnung corrigirte) Formel:

$$V = 1 + 0,00112504 t + 0,0000027816 t^2 + 0,000000026336 t^3 \quad (\text{IV})$$

(Lgg. 0,05117 - 3    0,44430 - 6    0,42055 - 9)

nach welcher  $V$  für  $50^\circ = 1,06353$ ; für  $90^\circ = 1,12570$ ; für  $115^\circ = 1,17018$ .

Obleich bei der Ableitung jeder Formel die Beobachtungen und die Berechnungen sehr genügend stimmten, differirten also doch die Endresultate so bedeutend, dafs eine Fehlerquelle vorhanden seyn mußte. Die Beobachtungen über den Siedepunkt und die bei der zweiten Versuchsreihe wahrgenommene Bildung eines Dampfbläschens leiteten auf die Vermuthung, dafs dem Butteräther eine flüchtigere Substanz (wahrscheinlich Aether) beigemischt sey, die durch Erhitzung bis zu  $110^\circ$  noch nicht vollständig davon geschieden worden war. Je nachdem bei der Füllung eines Dilatometers die Flüssigkeit mehr oder weniger oft und lange zum Sieden gebracht wurde, konnte die in der Kugel des Dilatometers enthaltene Flüssigkeit mehr oder weniger von der flüchtigeren Substanz enthalten, und danach eine verschiedene Ausdehnung zeigen.

Ich destillirte also von dem Butteräther langsam so viel ab, dafs der Rückstand gerade noch zur Füllung zweier Dilatometer hinreichte. Die beiden Versuchsreihen (fünfte und sechste) gaben Resultate, welche von den früher erhaltenen bedeutend verschieden waren. Auch unter sich selbst wichen diese neueren Resultate noch so stark ab, dafs man auch sie nur für annähernd richtig halten durfte; ich nahm unten das Mittel aus den Ergebnissen beider Ver-

suchsreihen, obgleich sie ziemlich verschieden sind, weil sie wahrscheinlich unter einander weniger abweichen, als von der Wahrheit.

Die beiden Versuchsreihen, wo die oben besprochene Fehlerquelle zwar nicht ganz entfernt, aber doch möglichst vermindert war, gaben folgende Resultate:

135) Fünfte Versuchsreihe. Thermometer 6 und Dilatometer B:

No.	Temp.	Scheinbares Volum.	No.	Temp.	Scheinbares Volum.
1	15°,3	3566,4	7	46°,0	3701,8
2	19,5	3583,7	8	46,7	3704,8
3	22,7	3597,9	9	59,9	3768,6
4	35,0	3651,4	10	60,8	3772,2
5	41,7	3681,9	11	62,2	3779,7
6	42,5	3685,1	12	66,1	3799,9

Mit einer kleineren Quantität Butteräther wurde weiter beobachtet:

13	74°,6	3595,4	—	17	105°,8	3759,7	+
14	78,9	3616,5	+	18	105,8	3760,6	—
15	81,3	3627,6	+	19	108,7	3776,2	+
16	103,0	3744,3	—				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 12, und aus den Combinationen 13 und 16, 14 und 17, 13 und 18 und 15 und 19, so findet man für die scheinbare Ausdehnung des Butteräthers in Dilatometer B die Formel:

$$\mathfrak{B} = 3504,4 + 3,9565 t + 0,0060662 t^2 + 0,000024465 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00112903 t + 0,0000017310 t^2 + 0,000000069813 t^3 \quad (5)$$

(Lgg. 0,05270 — 3    0,23830 — 6    0,84394 — 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	15°,3	1,01760	1,01770	7	46°,0	1,05633	—
2	19,5	1,02263	1,02272	8	46,7	1,05718	+
3	22,7	1,02666	1,02660	9	59,9	1,07539	—
4	35,0	1,04195	—	10	60,8	1,07642	+
5	41,7	1,05065	—	11	62,2	1,07856	—
6	42,5	1,05157	+	12	66,1	1,08432	+



Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobachtet	berechnet.
13 (-)	und 16 (-)	74°,6 und 103°,0	1,09675	1,14217	1,14228
14 (+)	- 17 (+)	78,9 - 105,8	1,10329	1,14698	1,14710
13 (-)	- 18 (-)	74,6 - 105,8	1,09675	1,14714	1,14710
15 (+)	- 19 (+)	81,3 - 108,7	1,10698	1,15233	1,15215

136) *Sechste Versuchsreihe.* Thermometer 8 und Dilatometer F.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	12° 0	3702,0	7	46° 5	3860,9	—
2	15,7	3718,5	8	47,0	3863,4	+
3	19,7	3736,1	9	61,3	3934,7	—
4	23,3	3751,8	10	62,9	3943,4	—
5	42,7	3842,6	11	63,6	3947,3	+
6	43,2	3844,7	12	65,7	3957,6	+

Mit einer kleineren Quantität Butteräther wurde weiter beobachtet:

13	74°,9	3733,6	-	17	104°,8	3898,8	-
14	77,4	3746,9	-	18	105,6	3903,1	+
15	78,7	3753,1	+	19	109,4	3926,5	-
16	79,6	3757,9	+	20	111,1	3936,7	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 12, und aus den Combinationen 13 und 17, 14 und 19, 15 und 18 und 16 und 20, so findet man für das scheinbare Volum des Butteräthers in Dilatometer F die Formel:

$$V = 3649,8 + 4,2994 t + 0,0030325 t^2 + 0,000044067 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,00117798 t + 0,00000083086 t^2 + 0,000000012074 t^3 \quad (6)$$

(Lgg. 0,07114 - 3      0,91953 - 7      0,08184 - 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	12°,0	1,01430	1,01428	7	46°,5	1,05784	—
2	15,7	1,01882	1,01874	8	47,0	1,05852	+
3	19,7	1,02379	1,02362	9	61,3	1,07806	—
4	23,3	1,02795	1,02805	10	62,9	1,08044	—
5	42,7	1,05282	1,05276	11	63,6	1,08151	+
6	43,2	1,05340	+	12	65,7	1,08433	+

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechn.
13 (—)	und 17 (—)	74°,9 und 104°,8	1,09796	1,14654	1,14648
14 (—)	- 19 (—)	77,4 - 109,4	1,10176	1,15457	1,15462
15 (+)	- 18 (+)	78,7 - 105,6	1,10374	1,14785	1,14788
16 (+)	- 20 (+)	79,6 - 111,1	1,10512	1,15770	1,15769

137) Die Formel 5), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *B*, giebt für das wahre Volum des Butteräthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,00115456 t + 0,0000017598 t^2 + 0,0000000070255 t^3 \quad (\text{V})$$

(Lgg. 0,06242 - 3      0,24546 - 6      0,84668 - 9)

und die Formel 6), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *F*:

$$V = 1 + 0,00120179 t + 0,0000008589 t^2 + 0,000000012094 t^3 \quad (\text{VI})$$

(Lgg. 0,07982 - 3      0,93394 - 7      0,08257 - 8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00117817 t + 0,0000013093 t^2 + 0,000000009560 t^3 \quad (\text{VII})$$

(Lgg. 0,07121 - 3      0,11704 - 6      0,98046 - 9).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate der fünften und sechsten Versuchsreihe, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Butteräther:

Temperat.	Vwahres Volum.			Temperat.	Vwahres Volum.		
	V.	VI.	VII (Mitt.)		V.	VI.	VII (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	60°	1,07713	1,07780	1,07747
5	1,00581	1,00603	1,00592	65	1,08442	1,08506	1,08474
10	1,01174	1,01212	1,01193	70	1,09185	1,09248	1,09216
15	1,01774	1,01826	1,01800	75		1,10006	1,09975
20	1,02385	1,02448	1,02417	80	1,10723	1,10783	1,10753
25	1,03007	1,03077	1,03042	85	1,11516	1,11581	1,11548
30	1,03641	1,03715	1,03678	90	1,12328	1,12394	1,12361
35	1,04287	1,04363	1,04325	95	1,13158	1,13229	1,13193
40	1,04945	1,05021	1,04983	100	1,14008	1,14086	1,14047
45	1,05616	1,05692	1,05654	105	1,14876	1,14966	1,14921
50	1,06301	1,06375	1,06338	110	1,15764	1,15868	1,15816
55	1,06999	1,07071	1,07035	115	1,16674	1,16795	1,16735

138) Das specifische Gewicht des Butteräthers fand ich:  
mit App. I 0,8906 für 13°,0

- - II 0,8907 - - -

Im Mittel 0,89065 für 13°,0; d. i. red. nach VII: 0,90412  
für 0°.

Diese Beobachtungen waren an dem oben (132) beschriebenen Destillat angestellt. Nach dem mittleren Resultat derselben und nach der Ausdehnung wie sie durch Formel VII gegeben ist, ist das spec. Volum des Butteräthers:

bei 0° 128,30 (für A. G. H=1) od. 1603,8 (für A. G. O=100)

bei 114,8 149,73 - - - - - 1871,6 - - - - -

Valerianholzäther (Valeriansaures Methoxyd;  $C_{12}H_{12}O_4$ ).

139) Valerianholzäther bereitete ich theils durch Destillation von valeriansaurem Natron mit Schwefelsäure und Holzgeist, theils (weil nach der vorhergehenden Darstellungsart, wenn auch wiederholt cohobirt wird, viel Valeriansäure frei bleibt, indem der Holzgeist früher überdestillirt) durch Auflösen von Valeriansäure in Holzgeist, Durchleiten von Salzsäuregas bis zur Sättigung und Abscheiden des Valerianholzäthers durch Zusatz von Wasser. Das auf beiderlei Art gewonnene Präparat wurde mit kohlen saurem Natron gewaschen, und mit Chlorcalcium getrocknet. Die von den Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit kam bei 108° in's Sieden; der Siedepunkt stieg schnell bis 114°,5, dann während des Ueberdestillirens langsam bis 118°. (Die Kugel des Thermometers tauchte in die Flüssigkeit; die Temperaturangaben sind nicht corrigirt.)

0,4123 des Destillats gaben mir 0,9252 Kohlensäure und 0,3834 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{12}H_{12}O_4$ .
Kohlenstoff	61,20	62,07
Wasserstoff	10,33	10,34
Sauerstoff	28,47	27,59.

140) Bei der Siedepunktsbestimmung für dieses Destillat, (corrig.) B.St. 744<sup>mm</sup>,4, zeigte Thermometer 6:

	Corr. f. d. Scala	Reduc. auf 760 <sup>mm</sup> B.St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, bei an-		
fangendem Sieden	108°,0	109°,2
stieg rasch bis	114°,4	115°,6
		109°,8
		116°,2

und hielt sich hier constant. Die geringe Quantität Valerianholzäther, die ich hatte, war Ursache, daß ich die Bestimmung des Siedepunkts im Dampf unterliefs. — Nach obiger Beobachtung ist also der Siedepunkt des Valerianholzäthers für 760<sup>mm</sup> B.St. 116°,2; ich hatte früher dafür 114° bis 115° beobachtet für 756<sup>mm</sup> B.St. (diese Beobachtung war nicht corrigirt für die herausragende Thermometerröhre.)

141) Die Ausdehnung des Valerianholzäthers untersuchte ich in zwei Versuchsreihen.

*Erste Versuchsreihe.* Thermometer 8 und Dilatometer F:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	5°,5	3703,0	5	48°,6	3893,3
2	7,6	3711,7	6	49,0	3895,1
3	9,2	3718,5	7	59,4	3946,1
4	12,9	3733,8	8	59,8	3948,0
					—
					+
					—
					+

Mit einer kleineren Quantität Valerianholzäther wurde weiter beobachtet:

9	59°,4	3732,6	—	13	94°,6	3911,7	—
10	61,0	3740,7	—	14	95,7	3917,2	+
11	61,8	3744,5	+	15	101,3	3949,6	—
12	64,1	3754,4	+	16	104,1	3966,0	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 3 bis 6, aus 5 bis 8, und aus den Combinationen 9 und 13, 10 und 15, 11 und 14 und 12 und 16, so findet man für das scheinbare Volum des Valerianholzäthers in Dilatometer F die Formel:

$$V = 3680,8 + 4,0283 t + 0,0058635 t^2 + 0,000024962 t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$v = 1 + 0,0010944 t + 0,0000015929 t^2 + 0,0000000067816 t^3 \quad (1)$$

(Lgg. 0,03917 - 3    0,20220 - 6    0,83133 - 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beobacht.	berechn.			beobacht.	berechn.
1	5°,5	1,00603		5	48°,6	1,05773	—
2	7°,6	1,00840	1,00607	6	49°,0	1,05822	+
3	9°,2	1,01024	1,00841	7	59°,4	1,07208	—
4	12°,9	1,01440	1,01021	8	59°,8	1,07259	+
			1,01441				

Es verhalten sich die scheinbaren Volumes:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechnet.
9 (—)	und 13 (—)	59°,4 und 94°,6	1,07205	1,12349	1,12353
10 (—)	- 15 (—)	61°,0 - 101°,3	1,07423	1,13422	1,13426
11 (+)	- 14 (+)	61°,8 - 95°,7	1,07531	1,12490	1,12526
12 (+)	- 16 (+)	64°,1 - 104°,1	1,07849	1,13927	1,13883

142) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 6 und Dilatometer B.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	9°,2	3565,8	5	47°,8	3730,8
2	12°,8	3580,0	6	48°,1	3732,1
3	17°,8	3600,0	7	60°,8	3791,9
4	25°,3	3631,4	8	61°,1	3793,2

Mit einer kleineren Quantität Valerianholzäther wurde weiter beobachtet:

9	58°,4	3618,5	—	13	92°,4	3785,2	—
10	60°,5	3628,6	—	14	93°,5	3790,3	+
11	61°,0	3630,5	+	15	95°,9	3803,6	—
12	65°,7	3652,5	+	16	96°,7	3808,0	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6, aus 7 und 8, und aus den Combinationen 9 und 13, 10 und 15, 11 und 14 und 12 und 16, so findet man für das scheinbare Volum des Valerianholzäthers in Dilatometer B die Formel:

$$v = 3529,3 + 3,8774 t + 0,0062180 t^2 + 0,000017156 t^3$$

oder, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt:

$$v = 1 + 0,0010986 t + 0,0000017618 t^2 + 0,0000000048609 t^3 \quad (2)$$

(Lgg. 0,04085 - 3    0,24596 - 6    0,68672 - 9).

(1) Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	9,2	1,01034	1,01026	5	47°,8	1,05710	—
2	12,8	1,01437	1,01436	6	48,1	1,05746	+
3	17,8	1,02003	1,02015	7	60,8	1,07441	—
4	25,3	1,02893	1,02901	8	61,1	1,07477	+

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.		bei	wie	zu	
				beobacht.	berechnet.
9 (—)	und 13 (—)	58°,4	und 92°,4	1,07114	1,12048
10 (—)	- 15 (—)	60,5	- 95,9	1,07400	1,12580
11 (+)	- 14 (+)	61,0	- 93,5	1,07468	1,12198
12 (+)	- 16 (+)	65,7	- 96,7	1,08116	1,12719

143) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $F$ , giebt für das wahre Volum des Valerianholzäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,0011182 t + 0,0000016190 t^2 + 0,0000000068195 t^3 \quad (I)$$

(Lgg. 0,04852 — 3    0,20925 — 6    0,83375 — 9)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers  $B$ :

$$V = 1 + 0,0011241 t + 0,0000017898 t^2 + 0,0000000049059 t^3 \quad (II)$$

(Lgg. 0,05081 — 3    0,25280 — 6    0,69072 — 9).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00112115 t + 0,0000017044 t^2 + 0,0000000058627 t^3 \quad (III)$$

(Lgg. 0,04967 — 3    0,23157 — 6    0,76810 — 9).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Valerianholzäther:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	65°	1,08139	1,08198	1,08168
5	1,00563	1,00567	1,00565	70	1,08854	1,08914	1,08884
10	1,01135	1,01142	1,01138	75	1,09585	1,09645	1,09615
15	1,01715	1,01728	1,01721	80	1,10331	1,10389	1,10360
20	1,02306	1,02324	1,02315	85	1,11094	1,11150	1,11122
25	1,02908	1,02930	1,02919	90	1,11872	1,11925	1,11898
30	1,03519	1,03546	1,03532	95	1,12668	1,12715	1,12691
35	1,04141	1,04175	1,04158	100	1,13483	1,13522	1,13503
40	1,04776	1,04813	1,04794	105	1,14315	1,14344	1,14330
45	1,05422	1,05466	1,05444	110	1,15167	1,15184	1,15175
50	1,06081	1,06129	1,06105	115	1,16037	1,16040	1,16038
55	1,06753	1,06806	1,06779	120	1,16927	1,16914	1,16920
60	1,07439	1,07495	1,07467				

144) Das spec. Gewicht des Valerianholzäthers fand ich:  
mit App. I 0,88662 für 15°,3; d. i. red.: 0,90155 für 0°.

- - II 0,88687 - 15°,0; - - - 0,90150 - -

Im Mittel 0,901525 für 0°.

Früher fand ich: 0,8806 für 16°; d. i. reducirt 0,8960 für 0°.

Nach meiner neueren Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Valerianholzäthers:

bei 0° 128,66 (für A.G.H=1) od. 1608,4 (für A.G.O=100)

- 116,2 149,58 - - - - 1869,8 - - - -

#### Uebersicht der Resultate der Ausdehnungsversuche.

145) Ich will diesen Aufsatz nicht noch mehr verlängern durch die Discussion der Folgerungen aus den in dem Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen, welche die Gesetzmäßigkeiten in dem specifischen Volum, dem Siedepunkt und der Ausdehnung durch die Wärme betreffen; ich werde diese Folgerungen in einer besonderen Abhandlung besprechen. Hinsichtlich der Ausdehnung durch die Wärme erscheint es mir zweckmäßig, die von mir erhaltenen Resultate (ich betrachte als solche die im Mittel aus den verschiedenen Versuchsreihen gefundenen) noch in der Art darzustellen, daß die Volumsveränderung sichtbar wird, welche gleich große Volume der verschiedenen Flüssigkeiten bei ihren respectiven Siedepunkten durch Abkühlung um gleichviel Grade erleiden.

In der folgenden Tabelle ist das Volum einer jeden Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkt = 10000 gesetzt, und weiter angegeben, wie groß das Volum bei 5, 10 . . . allgemein bei  $D^{\circ}$  unter dem Siedepunkt ist. Der Siedepunkt ist genommen, wie ihn die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche direct ergaben; ich setze diesen beobachteten Siedepunkt (den Ausgangspunkt für jede Columnne der Tabelle also, oder die Temperatur, welcher in der entsprechenden Columnne das Volum 10000 zukommt) der chemischen Formel jeder Substanz eingeklammert bei.

[illegible]



Essigsäure. $C_4H_4O_4$ (117°,3).	Buttersäure. $C_4H_6O_4$ (157°,0).	Amcienholzsäther. $C_4H_4O_4$ (33°,4).	Amcienäther. $C_6H_6O_4$ (54°,9).	Essigholzsäther. $C_6H_6O_4$ (56°,3).	Essigäther. $C_6H_8O_4$ (74°,3).	Butterholzsäther. $C_{10}H_{10}O_4$ (93°,9).	Butteräther. $C_{12}H_{12}O_4$ (114°,8).	Valerianholzsäther. $C_{12}H_{12}O_4$ (116°,2).	D.
10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	0
9935	9933	9922	9921	9923	9921	9922	9921	9926	5
9872	9867	9846	9845	9848	9843	9845	9845	9852	10
9810	9803	9773	9772	9774	9767	9770	9770	9781	15
9750	9739	9702	9701	9701	9694	9698	9697	9711	20
9690	9677	9632	9631	9631	9622	9626	9626	9642	25
9632	9616	9564	9564	9562	9552	9557	9556	9575	30
9576	9556	9497	9498	9495	9484	9489	9488	9509	35
9520	9497	—	9433	9429	9417	9423	9422	9445	40
9466	9439	—	9369	9365	9352	9358	9356	9381	45
9412	9382	—	9306	9303	9288	9295	9293	9320	50
9359	9326	—	9243	9243	9226	9234	9231	9259	55
9307	9271	—	—	—	9165	9173	9170	9202	60
9256	9217	—	—	—	9105	9114	9110	9141	65
9207	9164	—	—	—	9046	9056	9052	9084	70
9157	9112	—	—	—	8988	8999	8994	9028	75
9108	9060	—	—	—	—	8943	8938	8973	80
9059	9009	—	—	—	—	8889	8882	8919	85
9012	8959	—	—	—	—	8834	8828	8866	90
8964	8909	—	—	—	—	8782	8774	8814	95
8917	8850	—	—	—	—	—	8721	8763	100
8870	8812	—	—	—	—	—	8669	8712	105
8823	8765	—	—	—	—	—	8618	8663	110
8777	8718	—	—	—	—	—	8567	8614	115
8731	8671	—	—	—	—	—	—	—	120
—	8625	—	—	—	—	—	—	—	125
—	8579	—	—	—	—	—	—	—	130
—	8534	—	—	—	—	—	—	—	135
—	8489	—	—	—	—	—	—	—	140
—	8445	—	—	—	—	—	—	—	145
—	8401	—	—	—	—	—	—	—	150
—	8357	—	—	—	—	—	—	—	155
—	8313	—	—	—	—	—	—	—	160

III. *Ueber die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre und über die Intensität des durch die Atmosphäre reflectirten Sonnenlichts* <sup>1)</sup>;  
*von R. Clausius in Berlin.*

Es ist ein für alle unsere Lebensverhältnisse höchst wichtiger Umstand, daß wir auf der Erdoberfläche das Tageslicht nicht bloß unmittelbar von der Sonne, sondern auch von der Atmosphäre erhalten, indem diese einen Theil des durch sie hindurchgehenden Sonnenlichts auffängt und reflectirt. Dennoch haben wir nur sehr geringe Kenntnisse über diesen Gegenstand. Man hat weder die Lichtmenge, die wir dem Himmel im Ganzen unter verschiedenen Umständen verdanken, noch die Helle, mit der er uns an seinen einzelnen Punkten erscheint, genügend untersucht. Die Gründe dafür sind leicht zu erkennen. Die practischen Bestimmungen, d. h. Beobachtungen und Messungen, finden ein natürliches Hinderniß in der Unvollkommenheit unserer Methoden die Lichtstärke zu messen, und dieser Mangel an zuverlässigen Beobachtungswerthen hat seinerseits wieder dazu beigetragen, auch das Interesse für die theoretischen Untersuchungen zu vermindern.

Man sollte indessen diese letzteren nicht so ganz vernachlässigen. Sie führen zunächst doch zu allgemeinen Formeln, welche erkennen lassen, was für Umstände bei den Erscheinungen überhaupt Einfluß haben, und welcher Art dieser Einfluß ist. Um mittelst dieser Formeln zu bestimmten Zahlenwerthen zu gelangen, muß man freilich vorher gewisse Lücken in unseren Kenntnissen durch Hypothesen ausfüllen, und dadurch verlieren die Resultate an Zuverlässigkeit; aber einerseits werden sie wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes doch Interesse behalten, und ande-

1) Auszug aus zwei, im *Journal für reine und angewandte Mathematik* (Bd. 34 und 36) vollständig erschienenen Abhandlungen.

rerseits ist es gerade die consequente Durchführung irgend einer Hypothese mit allen ihren Folgen, welche am besten zu Resultaten führen kann, die sich mit der Wirklichkeit vergleichen lassen, und dadurch zur Bestätigung oder Widerlegung der Hypothese selbst beitragen, wozu besonders die Polarisationserscheinungen des Himmelslichts geeignete Anknüpfungspunkte darbieten möchten.

Ein solcher Versuch, die lichtzerstreuenden und leuchtenden Wirkungen der Atmosphäre durch theoretische Betrachtungen näher zu bestimmen, bildet den Inhalt der oben bezeichneten Abhandlungen.

Was zunächst die früheren Arbeiten über den Gegenstand betrifft, so existiren überhaupt nur wenige, und als die vollständigste kann wohl die bezeichnet werden, welche Lambert in seiner *Photometria* mittheilt. Er führt indessen die allgemeinen Untersuchungen nicht bis zu Ende, da dieselben bei seiner Betrachtungsweise zu schwierig werden, und in denjenigen Resultaten, welche er hinlänglich entwickelt hat, um sie zu numerischen Berechnungen gebrauchen zu können, sind der Vereinfachung wegen Voraussetzungen gemacht, die zu weit von der Wahrscheinlichkeit abweichen, als dafs man den gewonnenen Zahlenwerthen noch einiges Vertrauen schenken könnte.

Indem nämlich das Sonnenlicht die Atmosphäre durchscheint, langt ein Theil desselben ungehindert an der Erdoberfläche an, ein anderer aber wird unterwegs von den Lufttheilchen aufgefangen. Dieses aufgefangene Licht nun kann zum Theil absorbirt werden, so dafs es für unsere Wahrnehmung überhaupt verloren geht, der übrige Theil wird dann aber durch Reflexion nach allen Richtungen hin zerstreut werden.

Die Menge des absorbirten Lichts betrachtet Lambert als so geringe, dafs er sie ganz vernachlässigt. Nun ist es allerdings richtig, dafs wir über eine solche Absorption in der Luft durchaus nichts Bestimmtes wissen <sup>1)</sup>; doch mußte

1) Bouguer (*Optice*) schließt aus einer Beobachtung, welche er in Amerika gemacht hat, dafs nur  $\frac{1}{363}$  des aufgefangenen Lichts reflectirt werde.

sie wenigstens in den *allgemeinen* Entwicklungen berücksichtigt werden, damit man erkennen könne, welchen Einfluß ihre Existenz auf die Resultate üben würde. Man darf dabei wohl ohne Bedenken annehmen, daß innerhalb ein und desselben unvollkommen durchsichtigen Mittels die Menge des absorbirten Lichts zu der des zerstreuten immer in gleichem Verhältnisse stehe, so daß also stets derselbe aliquote Theil des ganzen aufgefangenen Lichts durch Reflexion zerstreut werde. Dieser Bruch sey für die Luft mit  $\rho$  bezeichnet. Kennt man daher den Verlust ( $M$ ), den eine Lichtmenge bei ihrem Durchgange durch die Luft erleidet, so ist der reflectirte Theil  $= \rho M$ , und der absorbirte  $= (1 - \rho) M$ . Von dem ersteren soll ferner angenommen werden, daß er unter den gewöhnlichen Reflexionsgesetzen stehe.

Was nun diesen wirklich reflectirten Theil weiter betrifft, so fragt es sich, in welcher Weise er rings umher zerstreut werde. Lambert nimmt an, er werde nach allen Richtungen gleich stark reflectirt. Das setzt voraus, daß bei den reflectirenden Körpertheilchen in der Atmosphäre die Stärke der Reflexion von dem Einfallswinkel unabhängig sey; und doch weiß man, daß bei allen spiegelnden Körpern in dieser Beziehung bedeutende Unterschiede stattfinden. Z. B. für Wasser hat schon Bouguer beobachtet, daß sich die unter den Einfallswinkeln  $0$  und  $89^{\circ} \frac{1}{2}$  reflectirten Lichtmengen wie  $1 : 40$  verhalten. Demnach ist Lambert's Annahme zu unwahrscheinlich, um sie gelten zu lassen.

Man muß jedenfalls die Intensität des nach verschiede-

Doch beruhen seine Schlüsse auf Annahmen, die durchaus nicht verbürgt sind. Aus denselben Zahlen, von denen er ausgeht, würde nach anderen Principien, welche mir naturgemäßer scheinen, der Werth  $\frac{1}{4}$  folgen, und wenn man jene Zahlen, die zum Theil sehr unsicher sind, nur innerhalb der Gränzen dieser wahrscheinlichen Unsicherheit verändert, so kann man selbst den Werth  $1$  erhalten, d. h. daß *alles* aufgefangene Licht reflectirt würde, und also gar keine Absorption stattfände. Jedenfalls sieht man daraus, daß jene Beobachtung noch nicht hinreicht, um ein zuverlässiges Resultat zu ziehen.

nen Richtungen reflectirten Lichts als Function des Einfallswinkels betrachten, oder was bequemer ist, als Function desjenigen Winkels ( $\varphi$ ), welchen der reflectirte Strahl mit der Fortsetzung des directen bildet.

Für die in der Atmosphäre vorgehenden Reflexionen sey diese Function durch

$$F(\varphi)$$

bezeichnet, und die in ihr geltende Einheit durch folgende Bedingung festgestellt. Wenn eine gewisse Lichtmenge durch Reflexion in der Atmosphäre nach allen Seiten zerstreut wird, so soll der Antheil, welcher davon wirklich nach einer bestimmten Richtung geht, sich zu demjenigen, der dort hingehen würde, wenn gleichförmige Zerstreuung stattfände, verhalten, wie

$$F(\varphi) : 1.$$

Obwohl sich über den Gang dieser Function schon Etwas aus der Analogie der sonstigen Reflexionserscheinungen mit Sicherheit schliessen läßt, so kann doch eine genauere Kenntniß derselben erst aus der Bekanntschaft mit der Natur der reflectirenden Bestandtheile in der Atmosphäre hervorgehen. Für jetzt darf sie also in die allgemeinen Entwicklungen nur als eine unbekannte Function eingeführt werden, eben so wie die oben erwähnte Constante  $\rho$ , und so lange über diese beiden Größen nichts Näheres festgesetzt ist, kann man durch mathematische Betrachtungen nicht weiter gelangen, als zu Formeln, in welchen sie enthalten sind. Um also von diesen auch eine Anwendung zu numerischen Berechnungen machen, und zwar gleich neben jeder gewonnenen allgemeinen Formel die entsprechenden Zahlenwerthe anführen zu können, wird es zweckmäßig seyn, das Wesentliche über die zur Bestimmung jener Größen nöthigen Hypothesen vorausszuschicken.

Was zunächst die Absorption betrifft, so ist diese, da sich kein Werth für sie als besonders wahrscheinlich aufstellen läßt, in der numerischen Berechnung überhaupt vernachlässigt, d. h. es ist  $\rho = 1$  gesetzt.

Zur Bestimmung der Function  $F(\varphi)$  dagegen ist eine

Hypothese gewählt, welche schon mehrfach von bedeutenden Physikern ausgesprochen, und besonders zur Erklärung der blauen Farbe des Himmels, und der Morgen- und Abendröthe sehr bequem ist. Sie besteht darin, daß die Reflexion nicht von der Luft selbst bewirkt werde, sondern von den in ihr schwebenden Dunstbläschen, welche bei klarem Wetter, wo sie ihrer Auflösung nahe sind, nur außerordentlich dünn seyn können. Bei dieser Voraussetzung braucht man also für die Bestimmung von  $F(\varphi)$  nur zu betrachten, was mit dem Lichte vorgeht, welches von der Sonne auf ein solches Bläschen fällt.

Ein Theil davon wird gerade hindurchgehen, der andere aber, welchen das Bläschen reflectirt, wird dabei nach allen möglichen Richtungen hin zerstreut werden, und zwar so, daß die Intensitäten nach den verschiedenen Richtungen verschieden sind. Um für diese Intensitäten einen zu weiteren Anwendungen brauchbaren Ausdruck zu erhalten, ist es am vortheilhaftesten, dieselben für eine Reihe bestimmter Werthe von  $\varphi$  wirklich zu berechnen, und dann eine Function zu suchen, welche, ohne zu schwerfällig zu seyn, doch den gefundenen Zahlen so genau wie möglich entspricht. Eine solche Rechnung ist in der zweiten Abhandlung ausgeführt <sup>1)</sup>; da sie aber wegen der vielfachen Reflexionen, die in dem Bläschen vorgehen, etwas weitläufig wird, so möge hier nur das Resultat derselben folgen. Es hat sich nämlich gefunden, daß die in Rede stehende Function  $F(\varphi)$  bei der angenommenen speciellen Hypothese hinlänglich genau dargestellt wird durch die Formel:

$$\begin{aligned} &0,4760 + 6,4366 \sin^4 \frac{1}{2}(130^\circ - \varphi) \text{ oder } \left. \begin{aligned} &C + A \sin^4 \frac{1}{2}(k - \varphi) \end{aligned} \right\} \dots\dots (1) \end{aligned}$$

wenn man setzt:

$$C = 0,4760 ; A = 6,4366 ; k = 130^\circ \dots\dots (1a)$$

- 1) Eine vorläufige Uebersicht der gefundenen Werthe ist schon in der 1ten Abb. (Tabelle II) mitgetheilt. Dieselben sind aber, wie der Verf. nachträglich bemerkt hat, durch einen Rechnungsfehler unrichtig geworden, und es gelten dafür die in der 2ten Abhandlung (Tabelle I) befindlichen, wo zugleich die wenigen deshalb nöthigen Aenderungen in den früher berechneten Constanten angeführt sind.

Außer den Gröſſen  $\varphi$  und  $F(\varphi)$  kommen in den Formeln noch zwei Constante vor, welche sich nicht allgemein angeben lassen, da sie für verschiedene Orte und Zeiten verschieden sind. In den numerischen Berechnungen sind daher für dieselben gewisse Mittelwerthe angenommen, die weiter unten erwähnt werden sollen.

Wir wenden uns nun zu den Untersuchungen selbst.

Um die Vorgänge in der Atmosphäre zu betrachten, muß man zunächst die Gestalt derselben kennen. Sie ist eine Kugelschicht, die sich aber im Verhältniß zu ihrer Dicke so langsam krümmt, daß es in ihren lichtzerstreuenden Wirkungen für alle Fälle, wo die Sonne  $10^\circ$  oder noch höher über dem Horizonte steht, keinen erheblichen Unterschied hervorbringt, wenn man sie als eine ebene, nach allen Seiten hin unendlich ausgedehnte Schicht ansieht. Diese Annahme ist bei allen nachfolgenden Entwicklungen gemacht. Dadurch sind also auch die gefundenen Resultate auf die Gränze beschränkt, daß sie nur so lange gültig bleiben, als die Sonne wenigstens  $10^\circ$  vom Horizonte entfernt ist. Der Fall, wenn sich die Sonne in der Nähe des Horizontes befindet, bedarf noch einer besonderen Behandlung, da alsdann die Krümmung der Atmosphäre von Einfluß ist, und natürlich die Rechnungen weitläufiger macht. — Hat man nun aber einmal die Atmosphäre als eben angenommen, so macht es dann durchaus keinen Unterschied weiter, ob man die Verminderung ihrer Dichtigkeit in der Höhe berücksichtigt oder nicht. Man kann sich also, ohne dadurch eine weitere Beschränkung nöthig zu machen, die Atmosphäre so zusammengedrückt denken, daß sie überall gleich dicht ist.

Verbreitet sich nun durch irgend ein in sich gleichförmiges unvollkommen durchsichtiges Mittel ein Lichtstrahl, so gilt für die allmälige Schwächung desselben folgendes Gesetz: die nach Durchlaufung eines gewissen Weges ( $x$ ) noch übrige Intensität verhält sich zu der ursprünglichen wie:

$$e^{-\delta \cdot x} : 1 \quad 1) \dots \dots \dots (2)$$

1) Eine Beschränkung dieses Gesetzes wird weiter unten erwähnt werden.

wo  $\delta$  eine von der Natur des Mittels abhängige Constante und  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Nach diesem Gesetze wird auch die Intensität der Sonnenstrahlen geschwächt, indem sie, um zur Erdoberfläche zu gelangen, erst die Atmosphäre durchdringen müssen. Die Länge des zu durchlaufenden Weges ist um so größer, je tiefer die Sonne steht. Sey nämlich die reducirte Höhe der Atmosphäre ein für allemal mit  $h$ , und der veränderliche Zenithabstand der Sonne mit  $\gamma$  bezeichnet, so ist jener Weg  $= h \sec \gamma$ , und folglich haben die Sonnenstrahlen, deren ursprüngliche Intensität  $= 1$  gesetzt wird, bei ihrer Ankunft an der Erdoberfläche nur noch die Intensität:

$$\left. \begin{array}{l} e^{-\delta \cdot h \sec \gamma} \\ e^{-ca} \end{array} \right\} \text{oder} \dots\dots\dots (3)$$

wenn zur Abkürzung gesetzt wird:

$$\delta \cdot h = a \quad ; \quad \sec \gamma = c. \dots\dots\dots (3a)$$

Die hier vorkommende Gröfse  $a$  ist eine der oben (S. 299) erwähnten Constanten. Zu ihrer Bestimmung haben schon Bouguer und Lambert Versuche angestellt, deren Resultate aber sehr von einander abweichen. Steht nämlich die Sonne im Zenith, so geht der Ausdruck (3) über in  $e^{-a}$ , und für diesen geben sie folgende Werthe an:

$$\begin{array}{l} e^{-a} \text{ nach Bouguer} = 0,8123 \\ \text{nach Lambert} = 0,59. \end{array}$$

Viele spätere Versuche haben gezeigt, dafs die Wahrheit zwischen beiden liegt, und da sich diese Gröfse überhaupt nicht allgemein bestimmen läfst, sondern von den verschiedenen Witterungsverhältnissen abhängt, so sey hier für die numerischen Berechnungen ein Mittelwerth angenommen, nämlich:

$$e^{-a} = 0,75,$$

woraus folgt:

$$a = 0,2876819 \dots\dots\dots (4)$$

Kennt man demnach für jeden Stand der Sonne die *Intensität* des ankommenden Sonnenlichts, so läfst sich daraus auch leicht weiter auf die *Menge* desselben schliessen.



Denkt man sich zuerst die Erde ohne Atmosphäre, so ist klar, daß die Lichtmenge, welche die Sonne in ihren verschiedenen Stellungen auf irgend ein Flächenstück des Erdbodens werfen würde, proportional dem Cosinus ihres Zenithabstandes seyn müßte; und da dasselbe für jedes andere Flächenstück auch gilt, so kann man es allgemein von der Erdoberfläche aussprechen, so weit man dieselbe als eben betrachten darf. Wird also die Lichtmenge, welche die Sonne uns zusendet, wenn sie im Zenith steht, als Einheit genommen, so ist die entsprechende Menge für jeden anderen Stand der Sonne ausgedrückt durch:

$$\cos \gamma \text{ oder } \frac{1}{c} \dots \dots \dots (5)$$

Nachdem dieses Licht aber in dem durch (3) bestimmten Verhältnisse geschwächt ist, so beträgt die wirklich unten ankommende Menge nur noch:

$$\frac{e^{-ea}}{c} \dots \dots \dots (6)$$

Der Verlust ( $M$ ), den das Licht in der Atmosphäre erlitten hat, ist also:

$$M = \frac{1 - e^{-ea}}{c},$$

und daraus folgt, daß nun die Menge:

$$\varrho M = \varrho \frac{1 - e^{-ea}}{c} \dots \dots \dots (7)$$

durch Reflexion in der Atmosphäre, zerstreut ist.

Diese Lichtmenge nun ist es hauptsächlich, durch welche der Himmel uns hell erscheint. Ehe sie aber die Atmosphäre verlassen kann, ist ein Theil derselben noch wiederholten ähnlichen Processen unterworfen. Von der gefundenen Lichtmenge  $\varrho M$  geht nämlich ein Theil abwärts, ein anderer aufwärts; beide aber werden, ehe sie die untere oder obere Gränze der Atmosphäre erreichen, erst bedeutend geschwächt, und es bleibt nun ein Theil durch zweite Reflexion abermals in der Atmosphäre zerstreut. Diesem ergeht es eben so, und man erhält noch Lichtmengen, die zum dritten, vierten etc. Male reflectirt sind. Alle

diese müssen berücksichtigt werden; doch erkennt man leicht, daß zwischen ihnen ein wesentlicher Unterschied obwaltet. Es ist schon oben erwähnt, daß das Licht nach einmaliger Reflexion noch nicht als gleichförmig zerstreut zu betrachten ist, sondern eine eigene Function  $F(\varphi)$  für die Art der Zerstreuung aufgestellt werden muß. Bei der zum zweiten Male, und noch mehr bei den zum dritten, vierten etc. Male reflectirten Lichtmengen kann man dagegen die Gleichförmigkeit der Zerstreuung ohne Bedenken annehmen, und daher lassen sich diese in der Untersuchung alle zusammenfassen, während das nur Einmal reflectirte Licht eine eigenthümliche Behandlung erfordert.

Demnach mußte es die erste Aufgabe seyn, zu bestimmen, wie viel von dem Einmal reflectirten Lichte als solches wirklich zur Erdoberfläche oder in den Weltenraum gelange, und wie viel dagegen unterwegs wieder verloren gehe, also theilweise zum zweiten Male zerstreut werde.

Diese Sonderung ist die Aufgabe der ersten Abhandlung. Sie ist dort zunächst unter der Annahme ausgeführt, daß schon das Einmal reflectirte Licht gleichförmig zerstreut sey, und das Resultat dieser Rechnung ist folgendes. Die nach unten und oben zu *gesandten* Lichtmengen würden in diesem Falle jede die Hälfte der ganzen Menge  $\varrho M$  betragen, während die wirklich unten und oben *anlangenden* Mengen  $\varrho L$  und  $\varrho L'$  bestimmt würden durch die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \varrho L &= \frac{\varrho e^{-ca}}{2c^2} \left\{ c(e^b - 1) + [(ca - 1)e^{ca} + 1](l + \log a) - (ca - 1)e^{ca} \cdot R_1 + R_2 \right\} \\ \varrho L' &= \frac{\varrho}{2c^2} \left\{ c(1 - e^{-b}) - [(ca + 1)e^{-ca} - 1](l + \log a) + (ca + 1)e^{-ca} \cdot R_1 - R_2 \right\} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

wenn zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\left. \begin{aligned} b &= (c - 1)a \quad ; \quad b' = (c + 1)a \\ R_1 &= a - \frac{a^2}{2 \cdot 2!} + \frac{a^3}{3 \cdot 3!} - \dots \dots \dots \\ R_2 &= b + \frac{b^2}{2 \cdot 2!} + \frac{b^3}{3 \cdot 3!} + \dots \dots \dots \\ R_3 &= b' - \frac{b'^2}{2 \cdot 2!} + \frac{b'^3}{3 \cdot 3!} - \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (8a)$$

Die Verluste der beiden Lichtmengen auf ihren Wegen würden sich hieraus durch einfaches Abziehen ergeben, nämlich  $\frac{1}{2} \varrho M - \varrho L$  und  $\frac{1}{2} \varrho M - \varrho L'$ .

Diese Ausdrücke erleiden natürlich noch eine Abänderung, wenn man die Ungleichförmigkeit der Zerstreuung in Betracht zieht, und um dabei zu vollständig bestimmten Resultaten zu gelangen, muß man die Form der Function  $F(\varphi)$  kennen. Durch die Betrachtung der aus den Gleichungen (8) folgenden Zahlenwerthe wird man jedoch noch auf eine Erleichterung geführt. Die Hauptgröfse für die beabsichtigte Sonderung, der Verlust des nach oben und unten gehenden Lichts zusammengenommen, welchen wir mit  $\varrho N$  bezeichnen wollen, läßt sich schon ohne die genauere Kenntnifs von  $F(\varphi)$  mit grofser Annäherung durch eine sehr einfache Gleichung bestimmen, nämlich:

$$\frac{\varrho N}{\varrho M} = 0,325 + 0,675 r - r \cdot a \frac{e^{-ea}}{M} \dots \dots (9)$$

wo nur noch die Constante  $r$  von der besonderen Gestalt der Function  $F(\varphi)$  abhängt. Bestimmt man diese Constante mit Hülfe der Hypothese von den Dampfbläschen, so geht die Gleichung über in:

$$\frac{\varrho N}{\varrho M} = 0,5222 - 0,08405 \frac{e^{-ea}}{M} \dots \dots (9a)$$

und daraus ergibt sich z. B. folgende Reihe von Werthen:

I.

$\varphi$ .	$\frac{\varrho N}{\varrho M}$ .
0°	0,270
20	0,272
40	0,281
60	0,306
70	0,336
80	0,409

Will man dagegen die Verluste des nach unten und nach oben gehenden Lichts *einzeln* bestimmen, so muß man wieder zu den Formeln (8) zurückgehen, und untersuchen, welche Modificationen dieselben erfordern, wenn man die

Ungleichförmigkeit der Zerstreuung berücksichtigt. Doch auch diese werden keine bedeutende Schwierigkeit verursachen, indem es dabei auf eine große Genauigkeit nicht ankommt. Nimmt man z. B. wieder die Hypothese der Dampfbläschen, so genügen die schon gewonnenen Resultate. Aus der Betrachtung der angeführten Form von  $F(\varphi)$  (1) ergibt sich nämlich, daß man den Verlust des nach oben gehenden Lichts ohne bedeutenden Fehler so annehmen kann, wie er bei gleichförmiger Zerstreuung stattfinden würde, und durch die zweite der Gleichungen (8) ausgedrückt ist. Wenn man diesen alsdann von dem ganzen Lichtverluste (9a) abzieht, so erhält man auch den Verlust des nach unten gehenden Lichts.

Nachdem diese Sonderung vollbracht ist, kann man nun zu den vorgesetzten Bestimmungen übergehen, für welche sich zwei wesentlich verschiedene Gegenstände darbieten: 1) Die Menge des Lichts, welches wir vom Himmel im Ganzen erhalten, 2) die Helle des Himmels an seinen verschiedenen Punkten.

Es sey also zuerst die Aufgabe gestellt, zu bestimmen, wie viel Licht ein Stück der Erdoberfläche empfangt, wenn es der Beleuchtung des ganzen Himmelsgewölbes ausgesetzt ist.

Diese Betrachtung muß wieder in einige Unterabtheilungen zerfallen, da, wie schon erwähnt, die verschiedenen in der Atmosphäre zerstreuten Lichtmengen eine verschiedene Behandlung erfordern. Zunächst handelt es sich um die Lichtmenge, welche als Einmal reflectirt zur Erde gelangt. Dieselbe ergibt sich aus den schon gewonnenen Resultaten, sobald man bestimmt hat, wie viel Licht durch die erste Reflexion der Erde zugesendet wird; diese letztere Bestimmung aber erfordert die Kenntniß der Function  $F(\varphi)$ . Würde nämlich bei der ersten Reflexion das Licht gleichförmig zerstreut, so würde von der ganzen Menge  $\phi M$  die Hälfte nach unten und die Hälfte nach oben gehen. In der Wirklichkeit aber können bedeutende Abweichungen von dieser Gleichheit stattfinden, die je nach dem Stande der Sonne verschieden seyn werden. Bei der Hy-

Hypothese der Dampfbläschen ergibt sich, z. B. wenn man für den Zenithabstand der Sonne  $= \gamma$  die nach unten gehende Lichtmenge mit  $p \rho M$  bezeichnet, folgende Zahlenreihe:

## II.

$\gamma$	$p$	$\gamma$	$p$
$0^\circ$	0,7530	$60^\circ$	0,6568
10	0,7512	65	0,6359
20	0,7452	70	0,6126
30	0,7342	75	0,5870
40	0,7167	80	0,5594
50	0,6913	90	0,5

Kennt man nun diese nach unten zu *gesandte* Lichtmenge für jeden Stand der Sonne, so braucht man davon nur den Verlust, den sie unterwegs noch erleidet, nach dem oben angegebenen Verfahren abzuziehen, um die unten *anlangende* Menge zu erhalten.

Es muß nun die Bestimmung desjenigen Lichtes folgen, welches erst *nach mehrfacher Reflexion zur Erde gelangt*.

Die Menge des durch die zweite Reflexion in der Atmosphäre zerstreuten Lichtes ist schon bekannt, denn der Verlust ( $\rho N$ ) des Einmal reflectirten ist durch die Gleichung (9) bestimmt, und damit zugleich die Menge des zum zweiten Male reflectirten.

 $\rho^2 N$ .

Es muß nun untersucht werden, wie viel von diesem Lichte zur Erde gelange, und wie viel zum dritten Male zerstreut werde. Von diesem letzteren gilt dann ganz dasselbe wie von  $\rho^2 N$ , und wir können sogleich auf die ganze Reihe weiter schließen.

Die dabei nöthigen Entwicklungen führen auf folgende Constante, die der Kürze wegen mit  $v$  bezeichnet werde:

$$v = \frac{1 - e^{-a}}{2a} + \frac{e^{-a}}{2} - \frac{a}{2} \int_a^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx. \dots (10)$$

Diese muß zuerst berechnet werden, was keine Schwierigkeit hat, sobald man  $a$  kennt. Nimmt man z. B. für  $a$  den Mittelwerth aus Gleichung (4), so erhält man:

$$v = 0,67474 \dots \dots \dots (10a)$$

Ist diese Constante bestimmt, so hat man gleich folgende unendliche Reihe von Werthen:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Durch zweite Reflexion zerstreute Lichtmenge} & = \varrho^2 N \\ \text{Davon zur Erde gelangende} & = \varrho^2 N \frac{1}{2} v \\ \text{Durch dritte Reflexion zerstreute} & = \varrho^3 N (1 - v) \\ \text{Davon zur Erde gelangende} & = \varrho^3 N (1 - v) \frac{1}{2} v \\ \text{Durch vierte Reflexion zerstreute} & = \varrho^4 N (1 - v)^2 \\ \text{Davon zur Erde gelangende} & = \varrho^4 N (1 - v)^2 \frac{1}{2} v \end{array} \right\} (11)$$

u. s. f.

Die sämmtlichen hier als zur Erde gelangend bezeichneten Lichtmengen müssen zusammengefaßt werden. Sie bilden eine geometrische Reihe, deren Summe

$$= \frac{1}{2} \varrho^2 N \frac{v}{1 - \varrho(1 - v)} \dots \dots \dots (12)$$

ist, und diese drückt die ganze Lichtmenge aus, welche nach mehrfacher Reflexion zur Erde gelangt. Setzt man in diesem Ausdrucke  $\varrho = 1$ , so geht er über in  $\frac{1}{2} N$ , d. h. wenn keine Absorption stattfände, so würde von dem Lichte, welches zum zweiten Male reflectirt ist, wie viele Reflexionen in ihm auch noch vorgehen mögen, endlich die Hälfte zur Erde, und die Hälfte in den Weltenraum gelangen.

Nun ist zwar alles den directen Sonnenstrahlen entzogene Licht in Rechnung gebracht, aber es ist noch eine andere Lichtquelle zu berücksichtigen. Die Erde selbst nämlich als erleuchtete Fläche sendet einen Theil des empfangenen Lichtes wieder aus, und von diesem wird ihr wiederum ein Theil durch Reflexion in der Atmosphäre zurückgeschickt. Es bleiben also noch diese *secundären Wirkungen zu betrachten*.

Sey  $L$  die Lichtmenge, welche die Erde von der Sonne theils direct, theils nach Reflexionen empfängt, so soll  $LA$  den Theil bezeichnen, den sie davon wieder aussendet. Die darin vorkommende Gröfse  $A$ , welche die zweite der S. 299 erwähnten Constanten ist, kann nach Verschiedenheit des Bodens sehr verschieden seyn, und muß also für besondere Fälle auch eigens bestimmt werden. Als durchschnittlichen Werth giebt Lambert

$$A = \frac{1}{2} \quad (13)$$

an. Kennt man demnach die von der Erde ausgesandte Lichtmenge, so muß man ferner bestimmen, wie viel davon unmittelbar in den Weltenraum gelangt, und wie viel dagegen von der Atmosphäre aufgefangen wird. Für die erstere Menge ergibt sich folgender Ausdruck:

$$LA \cdot u \quad (14)$$

wenn man zur Abkürzung gesetzt hat:

$$u = \frac{e^{-a}}{a^2} - \frac{e^{-a}}{a} + \int_a^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx \quad (14a)$$

Diese Constante  $u$  ist der früher gewonnenen ( $v$ ) ganz ähnlich, und kann eben so berechnet werden. Nimmt man z. B. für  $a$  wieder den Werth aus (4), so kommt:

$$u = 0,61178 \quad (14b)$$

Nachdem  $u$  bestimmt ist, kann man leicht weiter schließen. Die in der Atmosphäre zerstreut bleibende Lichtmenge ist offenbar:

$$= LA \cdot \varrho (1 - u);$$

doch ist deren Zerstreuung nicht ganz gleichförmig, sondern es geht mehr davon nach oben als nach unten. Die Rechnung wird indessen hinlänglich genau, wenn man  $\frac{1}{3}$  dieser Lichtmenge von vorne herein für die Erde verloren giebt, und dafür die übrigen  $\frac{2}{3}$  als gleichförmig zerstreut ansieht. Somit ist die zu betrachtende Lichtmenge:

$$= LA \cdot \frac{2}{3} \varrho (1 - u) \quad (15)$$

und mit ihr kann man gerade so verfahren, wie früher mit  $\varrho^2 N$ , und findet dadurch die zur Erde gelangende Lichtmenge:

$$= LA \cdot \frac{2}{3} \varrho (1 - u) \frac{v}{1 - \varrho (1 - v)}.$$

Von dieser strahlt aber die Erde wieder einen Theil aus, und empfängt abermals einen Theil durch die Atmosphäre zurück, und in derselben Weise setzen sich diese Processe in's Unendliche fort; doch gelangt man dadurch auch hier zu einer geometrischen Reihe, deren Summe die ganze Licht-

menge ausdrückt, welche die Erde ihrer eigenen Ausstrahlung verdankt. Diese ist:

$$L \frac{Aw}{1-Aw} \quad (16)$$

wenn man noch zur Abkürzung gesetzt hat:

$$w = \frac{v}{1 - \rho(1-u)} \quad (16a)$$

Hiemit ist endlich der Kreis der Lichtmengen, welche die Erde vom Himmel empfängt, abgeschlossen, indem für jede derselben eine allgemeine Formel gewonnen, oder das Verfahren zu ihrer Bestimmung angegeben ist. Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse einer nach diesen Formeln beispielsweise ausgeführten numerischen Berechnung. Die Annahme, welche dabei über die in denselben vorkommenden unbestimmten Größen gemacht sind, und der Rechnung zu Grunde liegen, sind schon im Verlaufe des Vorigen mitgetheilt; sie mögen jedoch zur Uebersicht hier noch einmal zusammengestellt werden. 1)  $F(\varphi)$  ist gemäß der Hypothese von den Dampfbläschen bestimmt, 2) es ist keine Absorption berücksichtigt, also  $\rho=1$  gesetzt, 3)  $a=0,2876819 \dots$  (Gleichung 4), 4)  $A=\frac{1}{17}$  (Gleichung 13).

### III.

Zenithabstand der Sonne.	Menge des direct. Sonnenlichtes, wenn es nicht durch die Atm. geschwächt würde.	Menge des directen Sonnenlichtes nach der Schwächung durch die Atm.	Menge des Einmal reflectirten Sonnenlichtes.	Menge des mehrfach reflectirten Sonnenlichtes.	Menge des von der Erde ausgehenden und wieder zurückgeschickten Lichtes.	Ganze Lichtmenge, welche die Erde vom Himmel empfängt.	Ganze Lichtmenge, welche die Erde überhaupt empfängt.
0°	1	0,75	0,14013	0,03375	0,01211	0,18599	0,93599
10	0,98481	0,73533	0,13932	0,03376	0,01190	0,18498	0,92031
20	0,93969	0,69188	0,13691	0,03376	0,01132	0,18199	0,87387
30	0,86603	0,62124	0,13249	0,03377	0,01033	0,17659	0,79783
40	0,76604	0,52620	0,12547	0,03376	0,00899	0,16822	0,69442
50	0,64279	0,41087	0,11496	0,03369	0,00734	0,15599	0,56686
60	0,5	0,28125	0,09943	0,03347	0,00542	0,13832	0,41957
65	0,42262	0,21395	0,08893	0,03321	0,00440	0,12654	0,34049
70	0,34202	0,14749	0,07581	0,03267	0,00336	0,11184	0,25933
75	0,25882	0,08517	0,05909	0,03151	0,00231	0,09291	0,17808
80	0,17365	0,03313	0,03739	0,02867	0,00130	0,06736	0,10049



Man kann nun zu dem zweiten der oben erwähnten Gegenstände, welche sich bei der Betrachtung des Himmels darbieten, übergehen, und es sey also die Aufgabe gestellt, die Helle zu bestimmen, mit welcher uns der Himmel an seinen verschiedenen Punkten erscheint.

Dabei ist es nöthig, vorläufig die Principien festzustellen, nach welchen diese Bestimmung geschehen muß. Man denke sich die Atmosphäre in unendlich viele horizontale Schichten getheilt, und betrachte zuerst die Wirkungen Einer solchen Elementarschicht. Die Lichtmenge, welche irgend ein Stück derselben versendet, läßt sich aus dem Früheren bestimmen, und sie möge für eine Flächeneinheit der Schicht mit  $\lambda$  bezeichnet werden. Es fragt sich nun, wie man von dieser Lichtmenge auf die Helle der Schicht schließen kann. Ohne auf die Betrachtungen, die dahin führen, näher einzugehen, soll hier nur das Resultat derselben angegeben werden.

Sey der Winkel, den die Richtung nach dem Auge des Beobachters mit der Normale auf der Schicht bildet,  $=\beta$ , und der Radius der Sonnenscheibe, der etwa 16' beträgt,  $=\sigma$ , so ist die Helle, mit der die Schicht erscheint:

$$\text{für den Fall, daß } \lambda \text{ gleichförmig zerstreut ist, } = \frac{\sigma^2}{4} \sec \beta \cdot \lambda \quad (17)$$

$$\text{— — — — gemäß } F(\varphi) \text{ — — } = \frac{\sigma^2}{4} F(\varphi) \sec \beta \cdot \lambda \quad (17a)$$

wobei die Helle der Sonne, wie sie einem Beobachter außerhalb der Atmosphäre erscheinen würde, als Einheit gesetzt ist. Diese durch (17) oder (17a) ausgedrückte Helle würde, wenn sich zwischen dem Beobachter und der Schicht keine Luft mehr befände, von der Entfernung der Schicht ganz unabhängig seyn; da aber die Strahlen, ehe sie zum Beobachter gelangen, noch geschwächt werden, so muß man in dieser Beziehung die Entfernung berücksichtigen. Auch noch aus einem anderen Grunde ist die Höhe, in welcher sich die Schicht befindet, von Einfluß: indem nämlich  $\lambda$  nicht eine Constante ist, sondern von dieser Höhe abhängt. Die Wirkungen beider Umstände können aber

leicht in die gegebenen Formeln mit eingeführt werden, und somit läßt sich die Helle, mit der eine Schicht in der Höhe  $y$  an der Erdoberfläche wirklich erscheint, als Function von  $y$  vollständig bestimmen.

Denkt man sich nun mehrere solche Elementarschichten hinter einander gelegen, so ist die Helle dieses ganzen Systems offenbar gleich der Summe jener einzelnen Helligkeiten, und daraus folgt, daß man die Helle, mit der uns der Himmel in irgend einer Richtung erscheint, findet, indem man den für die Elementarschicht gewonnenen Ausdruck nach  $y$  integrirt.

Aber auch dieser Gegenstand ist nicht mit einer einzelnen Rechnung erschöpft, sondern man gelangt hier wiederum zu einer unendlichen Reihe von Werthen. Geht man nämlich von dem durch die erste Reflexion zerstreuten Lichte aus und wendet darauf jenes Verfahren an, so erhält man eine gewisse Helle für den Himmel; dabei ist aber der Verlust, den das Licht unterwegs erleidet, nur schlechtweg in Abzug gebracht, und es muß daher das zum zweiten Male zerstreute Licht noch besonders berücksichtigt werden. Hat man die durch dasselbe hervorgebrachte Helle bestimmt, so bleibt weiter das zum dritten Male zerstreute Licht zu betrachten u. s. f. Dazu kommt außerdem noch dasjenige Licht, welches von der Erde ausgehend in der Atmosphäre zerstreut wird, und in welchem ebenfalls noch jene wiederholten Reflexionen vorgehen. Alle Helligkeiten, die man auf solche Weise einzeln bestimmen kann, geben erst zusammen die ganze Helle, mit der uns der Himmel erscheint.

Betrachtet man nun jene verschiedenen Lichtmengen, die in Rechnung kommen sollen, so sieht man, daß nur die erste derselben die Formel (17a) erfordert, alle anderen dagegen mittelst der Formel (17) behandelt werden können. Daher braucht man auch nur die Wirkungen der ersten einzeln zu untersuchen, und kann darauf alle übrigen in Einer Berechnung zusammenfassen.

Aus der ersten dieser beiden Untersuchungen ergibt sich, daß die Helle, welche der Himmel dem nur Ein-

mal reflectirten Lichte verdankt, bestimmt wird durch die Formel:

$$\frac{\sigma^2}{4} F(\varphi) \sec \beta \frac{e^{-a \sec \beta} - e^{-a \sec \gamma}}{\sec \gamma - \sec \beta} \dots \dots \dots (18)$$

welche aber für den besonderen Fall, daß  $\beta = \gamma$  ist, ersetzt werden muß durch:

$$\frac{\sigma^2}{4} F(\varphi) a \sec \beta e^{-a \sec \beta} \dots \dots \dots (18a)$$

Die zweite Untersuchung führt hier abermals auf eine geometrische Reihe, deren Summe diejenige Helle giebt, welche durch alle gleichförmig zerstreuten Lichtmengen zusammen bewirkt wird. Diese Summe ist:

$$\frac{\sigma^2}{4} \cdot \frac{1 - e^{-a \sec \beta}}{a} \cdot S \frac{1}{1 - q^v} \dots \dots \dots (19)$$

wenn man zur Abkürzung gesetzt hat:

$$S = q^3 N + L A \cdot \frac{1}{4} q (1 - u) \frac{1}{1 - Aw} \dots \dots \dots (19a)$$

Addirt man nun endlich die Ausdrücke (19) und (18) oder resp. (18a), so erhält man die ganze Helle, mit der uns der Himmel überhaupt erscheint, und zwar für jeden Stand der Sonne bis  $80^\circ$  Zenithabstand, und für jeden beliebigen Punkt des Himmels.

Es muß hiebei noch ein Umstand erwähnt werden, durch den es ein eigenes Interesse gewinnt, daß durch die vorstehenden Entwicklungen nicht die ganze Helle des Himmels in Einer Formel gegeben, sondern in die beiden Ausdrücke (18) und (19) gesondert ist. Es ist nämlich bekannt, daß man in der Polarisation des Himmelslichtes gewisse Unregelmäßigkeiten entdeckt hat, indem es Räume am Himmel giebt, wo die Polarisationssebene andere Lagen hat, als man nach den gewöhnlichen Reflexionsgesetzen erwarten sollte, und bestimmte Punkte (die sogenannten neutralen Punkte), wo gar keine Polarisation stattfindet. Die Erklärung dieser Erscheinung im Allgemeinen ist schon gegeben, daß nämlich die regelmäßige Polarisation dem nur Einmal reflectirten Lichte angehört; alles übrige beigemischte

Licht dagegen die erwähnten Unregelmäßigkeiten hervorbringt. Um indessen auf diesen Gegenstand genauer eingehen zu können, muß man die durch die beiden verschiedenen Arten von Licht hervorgebrachten Helligkeiten einzeln bestimmen, wie es hier durch (18) und (19) geschehen ist.

Wie oben für die vom ganzen Himmel kommende Lichtmenge, so sind auch für die Helle des Himmels beispielsweise einige numerische Berechnungen ausgeführt, deren Resultate sich in der nachfolgenden Tabelle befinden.

Es sind nämlich sechs verschiedene Stellungen der Sonne gewählt, und für jede derselben folgende Reihe von Werthen bestimmt: 1) die Helle der Sonne selbst, wie sie bei dieser Stellung nach der Schwächung durch die Atmosphäre erscheint; 2) die Helle des Himmels in unmittelbarer Nähe der Sonne; 3) die Helle des Himmels im Zenith; 4 und 5) die Helle des Himmels in einem Horizontalkreise von  $60^\circ$  Zenithabstand und im Horizonte selbst. In den beiden zuletzt genannten Kreisen sind in jedem vier Punkte gewählt, welche ihn in vier Quadranten theilen, nämlich der der Sonne zunächst liegende Punkt, der gegenüberliegende, und die beiden in der Mitte dazwischen befindlichen. Die beiden ersteren sind mit den Ueberschriften »Horizontalabstand  $= 0$  und  $= 180^\circ$ « bezeichnet. Die beiden letzteren, welche gleiche Helle haben, sind in Eine Rubrik mit der Ueberschrift »Horizontalabstand  $= 90^\circ$ « zusammengefaßt. — <sup>Ueber</sup> Unter jeder Zahl, welche die Helle des Himmels ausdrückt, stehen noch zwei andere durch einen Strich von derselben getrennt. Von diesen bedeutet die obere die nur von dem ein Mal reflectirten Licht, und die untere die von allem übrigen Lichte herstammende Helle. Es sind also die Werthe der Formeln (18) und (19).

Die Hypothesen, auf welchen die Berechnung dieser Tabelle beruht, sind dieselben, wie die, welche der vorigen Tabelle vorausgeschickt wurden. Als Einheit der Helle ist bei diesen Zahlen nicht die ganze Helle der Sonne außerhalb der Atmosphäre, sondern ein Milliontel derselben

angenommen; weil sonst zu unbequeme Brüche entstanden wären.

## IV.

Helle der Sonne auferhalb der Atmosphäre = 1000000.

Zenithabstand der Sonne.	Helle der Sonne.	Helle des Himmels								
		in unmittelbarer Nähe der Sonne.	im Zenith.	in einem Horizontal-kreise 60° vom Zenith			im Horizonte			
				Horizontal-abst. = 0°.	Horizontal-abst. = 90°.	Horizontal-abst. = 180°.	Horizontal-abst. = 0°.	Horizontal-abst. = 90°.	Horizontal-abst. = 180°.	
0°	750000	6,185 0,640 6,825	6,185 0,640 6,825	2,355 1,120 3,475			2,492 2,559 5,051			
20°	736300	6,462 0,663 7,125	3,907 0,629 4,536	4,143 1,100 5,243	2,223 1,100 3,233	1,460 1,100 2,560	3,593 2,515 6,108	2,446 2,515 4,961	1,983 2,515 4,498	
40°	686900	7,395 0,747 8,142	2,304 0,596 2,900	6,548 1,044 7,592	1,828 1,044 2,872	1,049 1,044 2,093	5,748 2,385 8,133	2,282 2,385 4,667	1,699 2,385 4,084	
60°	562500	9,278 0,949 10,227	1,177 0,542 1,719	9,278 0,949 10,227	1,329 0,949 2,278	0,824 0,949 1,773	8,197 2,170 10,367	1,869 2,170 4,039	1,385 2,170 3,555	
70°	431200	10,398 1,143 11,541	0,809 0,503 1,312	6,336 0,880 7,216	1,045 0,880 1,925	0,703 0,880 1,583	7,882 2,010 9,892	1,433 2,010 3,443	1,099 2,010 3,109	
80°	190800	9,060 1,353 10,413	0,462 0,418 0,880	3,615 0,732 4,347	0,657 0,732 1,389	0,484 0,732 1,216	4,253 1,672 5,925	0,634 1,672 2,306	0,548 1,672 2,220	

In allen bisherigen Entwicklungen ist für die Schwächung einer Lichtmenge in einem unvollkommen durchsichtigen Mittel der Ausdruck:

$$e^{-\delta x}$$

angenommen worden. Derselbe setzt aber voraus, dafs entweder das Licht homogen sey, oder das Mittel auf alle vorkommenden Farben gleich stark schwächend wirke. Ist keine dieser beiden Bedingungen erfüllt, so wird der Ausdruck

complicirter. Bestehe nämlich das Licht ursprünglich aus den Theilen  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  etc., deren jeder eine bestimmte Farbe habe, so würde man einen Ausdruck von der Form

$$\lambda_1 e^{-\delta_1 x} + \lambda_2 e^{-\delta_2 x} + \lambda_3 e^{-\delta_3 x} + \dots$$

erhalten. Bei dem Sonnenlichte aber, welches aus einer unendlichen Reihe von Farbennüancen besteht, würde auch ein solcher Ausdruck nicht mehr möglich seyn, weil er unendlich viele Glieder haben müßte. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, könnte man sich etwa das Sonnenlicht aus einer bestimmten Anzahl einzelner Farben bestehend denken, welche so gewählt wären, daß sie der unendlichen Reihe hinlänglich genau entsprächen, und für diese den obigen Ausdruck bestimmen.

Was nun die vorstehenden Entwicklungen in Bezug auf solches zusammengesetztes Licht betrifft, so könnte man die gefundenen Formeln auf die verschiedenen Farben einzeln anwenden, wobei nur die Constante  $a$  verschiedene Werthe hätte, und müßte die einzelnen Resultate addiren, um das Gesamtergebnis zu erhalten.

#### IV. *Ueber die Abstossung der optischen Axen der Krystalle durch die Pole der Magnete;*

*von Plücker.*

Professor der Physik in Bonn.

1) In der gegenwärtigen Abhandlung beabsichtige ich eine Reihe neuer Beobachtungen mitzutheilen, die sich an die neuesten Entdeckungen des Hrn. Faraday anschliessen und durch diese hervorgerufen worden sind, Beobachtungen, die, wenn wir sie in einen allgemeinen Ausdruck zusammenfassen, zu dem folgenden empirischen Gesetze führen.

Wenn man einen beliebigen Krystall mit einer einzigen optischen Axe zwischen die beiden Pole eines Magneten bringt, so wird diese Axe von jedem der beiden Pole abgestossen. Wenn der Krystall zwei optische Axen hat, so wird jede dieser beiden Axen von jedem der beiden Pole mit derselben Kraft abgestossen.

Die Kraft, welche diese Abstossung hervorbringt, ist unabhängig von der magnetischen oder diamagnetischen Beschaffenheit der Masse des Krystalls; sie nimmt mit der Entfernung von den Magnetpolen langsamer ab, als die, von diesen Polen aus, auf den Krystall wirkenden magnetischen oder diamagnetischen Kräfte.

2) Um den Ueberblick und die Beurtheilung meiner Beobachtungen und der daraus gezogenen Folgerungen möglichst zu erleichtern, erscheint es mir am angemessensten für die Darstellung ganz denselben Weg einzuschlagen, der mich selbst zu den vorstehenden Resultaten geführt hat. Zuvor aber wird es unerlässlich seyn, über die Art und Weise, wie ich meine Versuche angestellt habe, mit kurzen Worten zu berichten.

Zunächst in der Absicht, die Faraday'schen Versuche über Magnetismus und Diamagnetismus, so wie über die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes durch magnetische Einwirkung zu wiederholen, liefs ich unter meinen

Augen durch den Universitäts-Mechaniker, Hrn. Etter, einen starken Elektromagneten construiren, und, um sicher wenigstens die gleiche Wirkung zu erhalten, wählte ich dabei für den Eisenkern dieselben Dimensionen, die Hr. Faraday für seinen großen Hufeisenmagneten angiebt, nur dafs ich das englische Fufsmaafs mit dem *Pariser* vertauschte. Die Flächen der Polenden sind demnach Kreise, deren Durchmesser 102<sup>mm</sup> ( $3\frac{3}{4}$  Par. Zoll) betragen, und deren Mittelpunkte 284<sup>mm</sup> ( $9\frac{3}{4}$  Par. Zoll) von einander abstehen. Der Eisenkern wiegt 84 Kilogramm, und jeder seiner beiden senkrecht stehenden Schenkel ist mit vier Lagen von Kupferdraht umwickelt, deren jede aus 92 Windungen besteht. Dieser Draht ist 4<sup>mm</sup>,36 dick (2 rhein. Linien, während der Draht des Faraday'schen Magneten 0,17 engl. Zoll beträgt), indem ich aus theoretischen Gründen die größte Drahtdicke wählte, bei welcher der gut ausgeglühte und umspinnene Draht sich noch leicht genug handhaben läfst. Das Gewicht des Drahtes beträgt ungefähr 35 Kilogramm. Die Drahtumwicklung erstreckt sich bis zu den Polflächen; auf jede von diesen ist ein Aufsatz von weichem Eisen, der denselben Querschnitt hat und 48<sup>mm</sup> hoch ist, aufgeschliffen. Die beiden Aufsätze sind in der Mitte ihrer Höhe durchbohrt, und in die Durchbohrungen, die 20<sup>mm</sup> im Durchmesser haben, werden zwei darin passende, verschiebbare, an einem ihrer Enden konisch zugespitzte, Cylinder von weichem Eisen eingesteckt und durch Schrauben festgehalten. Die konischen Zuspitzungen, in welchen die magnetische Wirkung sich concentrirt, können beliebig einander genähert und von einander entfernt, und auch mit den Aufsätzen und ohne dieselben fortgenommen werden. Eine Tischplatte, die höher und tiefer gestellt werden kann, und mit zwei runden Oeffnungen versehen ist, durch welche die Schenkel des Elektromagneten hindurchgehen, trägt einen Glaskasten mit der Coulomb'schen Drehwage. Auf der Welle dieser letzteren wickelt sich ein starker Faden, der aus einer größeren Anzahl nebeneinanderliegender einzelner Concläden besteht, auf und ab, und an diesen können schwe-



rere Massen bis zu einem halben Kilogramm und mehr unmittelbar aufgehängt werden, etwa in einem leichten Schiffchen an einem kleinen Haken. Was die Aufhängung leichter Körper betrifft, so habe ich ein solches Schiffchen, in welches derselbe gelegt wird, bei meinen magnetischen und diamagnetischen Versuchen gleich von Anfang verwerfen zu müssen geglaubt, weil ich keine Materie fand, die sich nicht zwischen den beiden Polen meines Elektromagneten magnetisch oder diamagnetisch einstellte. Ich hänge jeden solchen leichten Körper unmittelbar in eine doppelte Schleife eines einzelnen oder doppelten Coconfadens, der eine Länge von 60 bis 300<sup>mm</sup> hat und mit etwas Wachs an dem freien Ende des dickeren, über die Welle der Drehwage gehenden Fadens befestigt wird. Am besten macht man die Aufhängungen in dem Glaskasten selbst, weil da der einzelne Coconfaden leichter zu sehen ist, und bei einiger Uebung gelangt man leicht dahin, in einer Stunde in derselben Schleife eines solchen Coconfadens 20 bis 30 verschiedene Aufhängungen zu machen. Zugleich ist man auf diesem Wege im Stande, Körper, die nicht gröfser und schwerer sind als etwa ein einzelner Staubfaden einer Kirschblüthe, auf Magnetismus und Diamagnetismus zu prüfen.

Um den Magnetismus im Elektromagnet hervorzurufen, habe ich mich bei allen in dem Nachstehenden angeführten Versuchen blofs drei oder vier kleiner Grove'schen Elemente bedient und diese als Kette verbunden. Das Platin tauchte in käuflicher concentrirter Salpetersäure, das Zink in eine Mischung von 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 9 Theilen Wasser.

3) Im Laufe des Monates Mai hatte ich eine grofse Menge von Versuchen angestellt, die das allgemeine Resultat zu liefern scheinen, dafs in jedem Pflanzen- (und vielleicht auch Thier-) Individuum constante magnetische und diamagnetische Gegensätze sich zeigen, die mit der physiologischen Entwicklung desselben zusammenhängen. Das Nähere behalte ich einer späteren Mittheilung vor, und bemerke nur, dafs diese Versuche mich dahin führten, zu un-

tersuchen, ob auf die Stellung der zwischen den beiden Magnetpolen aufgehängten Pflanzentheile die Faserrichtung Einfluss habe, und hier trat mir beiläufig die Frage entgegen, ob, wenn in gleicher Weise ein Krystall aufgehängt wird, dessen krystallographische Structur von Einfluss sey. Gleich der erste Versuch gab eine entscheidende Antwort.

4) Ich nahm nämlich eine grüne Turmalinplatte, wie sie Hr. Soleil zur Polarisation des Lichtes liefert. Die Dicke der Platte beträgt 3<sup>mm</sup>; ihre größeren Begrenzungsflächen bilden annäherungsweise ein Rechteck, 12<sup>mm</sup> lang und 9<sup>mm</sup> breit. Die Längenrichtung der Platte fällt mit der Richtung ihrer optischen Axe zusammen. Wenn diese Platte an einem Coconfaden so aufgehängt wurde, *dass die Richtung des Fadens mit der Richtung der optischen Axe zusammenfiel*, so stellte sie sich, wie es jeder magnetische Körper von gleicher Form gethan haben würde, in der Weise, dass ihre Breitenrichtung mit derjenigen geraden Linie, welche die beiden Polspitzen verbindet, zusammenfiel, und die Platte behauptete diese Stellung entschieden auch dann noch, nachdem die Polspitzen fortgenommen worden waren. Dieses Resultat hatte ich erwartet, weil die Turmalinplatte so stark magnetisch war, dass sie in der unmittelbaren Nähe einer Polspitze aufgehängt, von dieser angezogen wurde.

5) Dieselbe Turmalinplatte wurde nun so aufgehängt, dass ihre Breitenrichtung mit der Richtung des Coconfadens zusammenfiel, und *die optische Axe also in der Horizontalebene frei schwingen konnte*. Die Polspitzen waren einander nicht zu nahe und wurden zuletzt ganz fortgenommen. Als magnetischer Körper hätte sich die Platte so stellen müssen, dass ihre Längen- und Axenrichtung mit der Linie der Polspitzen zusammenfielen. Sie stellte sich aber, wie ein diamagnetischer Körper von gleicher Form gethan haben würde, nämlich mit ihrer Längen- und Axenrichtung *senkrecht gegen die Linie der Polspitzen*.

6) Dieselbe Turmalinplatte wurde endlich auch so noch

aufgehängt, daß sie selbst, und mithin auch ihre optische Axe, horizontal schwingen konnte. Sie nahm wiederum mit Entschiedenheit, wie bei der zweiten Aufhängung, diejenige Lage ein, die ein diamagnetischer Körper von gleicher Form eingenommen haben würde; ihre Breitenrichtung stellte sich in die Linie der Polspitzen, ihre Längen- und Axenrichtung *senkrecht gegen dieselbe*.

7) Durch Oeffnen und Schließen der Kette konnte man bei jeder der drei Aufhängungen den Turmalin herunterwerfen und in der gerade entgegengesetzten Lage festhalten.

8) Wenn wir annehmen, daß von jedem der beiden Pole des Elektromagneten aus eine gleiche Abstossung auf die Axenrichtung der Turmalinplatte stattfindet, und daß diese Abstossung stärker ist, als die Anziehung, die von denselben Polen aus, in Folge der magnetischen Vertheilung in der eisenhaltigen Turmalinmasse, auf dieselbe Axe ausgeübt wird, so erhalten wir einen allgemeinen Gesichtspunkt, unter welchem wir die beschriebenen Erscheinungen auffassen können.

Da bei der Stellung, welche die Turmalinplatte in den Versuchen der 5. und 6. Nummer annimmt, durch die neue, die Abstossung hervorbringende, Kraft die magnetische Anziehung der Materie zuvor überwunden werden muß, so war vorauszusehen, daß die fraglichen Erscheinungen sich modificiren würden, wenn die magnetische Richtkraft dadurch wächst, daß der Krystall eine solche Form hat, wobei die Dimension desselben nach der Axenrichtung gegen seine anderen Dimensionen sehr überwiegend ist, und daß die beiden Polspitzen einander möglichst genähert werden. Nachdem ich mich daher nochmals von der Richtigkeit der früheren Versuche überzeugt und dieselben durch eine zweite Turmalinplatte von ähnlichen Dimensionen bestätigt gefunden hatte, wählte ich einen dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Turmalinkrystall, in der Form einer sechsseitigen Säule, die ungefähr 36<sup>mm</sup> lang und 4<sup>mm</sup>,5 dick war, und brachte die Polspitzen einander so nahe, daß er nur eben noch frei dazwischen schwingen konnte. Der Turmalin stellte sich, der magne-

tischen Anziehung folgend, so, daß die Axe der Säule, die auch seine optische Axe ist, mit der Linie der Polspitzen zusammenfiel. Je weiter man die Polspitzen von einander entfernte, mit desto geringerer Kraft richtete sich der Kry-  
stall, und wenn die Entfernung derselben mehr als 80<sup>mm</sup> betrug, so drehte er sich um 90°, als wenn er diamagnetisch geworden wäre, so daß nun seine Axe gegen die Linie der Polspitzen senkrecht stand. Bei größerer Entfernung der Polspitzen nahm die Kraft, welche ihn in der beschriebenen Lage festhielt, zu; in welcher er auch dann noch entschieden beharrte, nachdem die Polspitzen ganz fortgenommen worden waren.

Die Spitzen wurden wieder eingesteckt und so weit vorgeschoben, daß der Turmalin sich axial (in der Linie der Spitzen) stellte. Wenn man ihn dann, durch Auf- oder Abwicklung des Fadens, an welchem er aufgehängt war, hob oder senkte, so drehte er sich, bei einer gewissen Hebung oder Senkung, um 90°, indem er sich äquatorial (senkrecht gegen die Linie der Polspitzen) stellte. Bis zu der Gränzlage, wo diese Drehung stattfindet, nahm die axiale Richtkraft bis zum Verschwinden ab, wo dann die äquatoriale Richtkraft hervortrat, bei einer größeren Hebung oder Senkung sich steigerte, dann wieder abnahm, aber noch in einer Entfernung von 200 bis 250<sup>mm</sup> von der Linie der Polspitzen deutlich sich zeigte.

Auch hier konnte man bei allen beschriebenen Versuchen durch Oeffnen und Schließen der Kette den Turmalin um 180° herumwerfen und in der entgegengesetzten Lage festhalten.

9) Der Uebergang von einer Stellung des Turmalins in die andere schien auch dann noch ganz an derselben Stelle zu erfolgen, nachdem die Kraft des Elektromagneten verstärkt oder geschwächt wurde.

10) Wenn wir die Hypothese einer abstofsenden Wirkung der Magnetpole auf die Axenrichtung beibehalten, so müssen wir nach den Versuchen, über welche in den vorigen beiden Nummern berichtet worden ist, nothwendig an-  
neh-

nehmen, daß die Kraft, welche diese Abstofsung hervorbringt, *langsamer mit der grösseren Entfernung abnimmt*, als die von denselben Polen ausgehende Kraft der magnetischen Anziehung.

10) Bevor ich andere Krystalle in gleicher Weise als den Turmalin untersuchte, schien es mir angemessen, bei diesem Mineral, das die beschriebenen, mich überraschenden Erscheinungen zuerst zeigte, diese Erscheinungen mit ihren Modificationen möglichst vollständig zu untersuchen. Zwei andere Turmalinkrystalle, demjenigen der zu dem Versuche der 7. Nummer gedient hatte ähnlich, nur schwerer, der eine 47<sup>mm</sup> lang und etwa 3<sup>mm</sup> dick, der andere bei gleicher Länge etwa 5<sup>mm</sup> dick, zeigten im Allgemeinen ganz dasselbe. Alle diese Turmaline wurden in der unmittelbaren Nähe eines Magnetpols mit ihrer ganzen Masse angezogen.

12) Ein Rubellit, 9<sup>mm</sup> lang und 6 bis 7<sup>mm</sup> dick, stellte sich, wenn die Polspitzen 13<sup>mm</sup> von einander entfernt waren, in der Linie der Spitzen axial, drehte sich aber schon nach einer Hebung von ungefähr 20<sup>mm</sup> oder einer Senkung von ungefähr 30<sup>mm</sup> um 90°, indem er sich aequatorial stellte.

Ein roth durchscheinender Turmalin, 30<sup>mm</sup> lang, verhielt sich entsprechend.

Dann untersuchte ich vier kleinere Turmalinkrystalle von der Insel Elba, 4 bis 9<sup>mm</sup> lang, einer halb hell- und halb dunkelgrün, ein zweiter ganz hellgrün, ein dritter in der Mitte hell- an beiden Enden dunkelgrün, und der vierte roth. Alle waren, wie auch die beiden früheren, stark magnetisch, der erste an dem dunkelgrünen Ende stärker als an dem hellgrünen. Sie gaben sämmtlich die in der 7. Nummer beschriebenen Erscheinungen, nur daß der dritte und kleinste durchaus nicht in die axiale Lage gebracht werden konnte, weil er, wenn man die Polspitzen in dieser Absicht näher rückte, bevor er in diese Lage gelangen konnte, an eine der Polspitzen ansprang.

13) Endlich muß ich noch eines wasserhellen Turmalins erwähnen, dessen Längendimension mit der Axenrich-

tung zusammenfiel, der übrigens aber unregelmäßig war. Die Masse desselben zeigte sich *diamagnetisch*, wonach es scheint, daß überhaupt, sowohl die rothe, als auch die grüne Färbung desselben, von Eisen herrühre. Hiernach mußte die diamagnetische Kraft, die von den Polen des Elektromagneten ausging, übereinstimmend mit der Abstossung auf die Axenrichtung wirken, um den Krystall-aequatorial zu stellen.

14) Was den Turmalin anbetrifft, hielt ich mich nach dem Vorstehenden für berechtigt, das Gesetz als feststehend zu betrachten, daß die Axenrichtung desselben von den Polen eines Magneten abgestossen wird, und daß diese Abstossung in dem gewöhnlichen Falle, daß die Masse des Turmalins magnetisch ist, bei gehöriger Entfernung der Pole selbst die, bei überwiegender Dimension des Krystalls nach der Axenrichtung, hervorgebrachte magnetische Anziehung der Axe überwindet.

Hier drängt sich ganz natürlich der Gedanke auf, ob nicht vielleicht die beobachteten Erscheinungen mit der bekannten Thatsache, daß der Turmalin bei der Erwärmung und Erkaltung elektrische Polarität zeigt, in unmittelbarer Beziehung stehe. Doch das muß entschieden in Abrede gestellt werden.

15) Es wäre freilich leicht möglich gewesen, daß durch die Berührung des Turmalins bei der Aufhängung elektrische Strömungen in der Masse desselben hervorgerufen worden wären. Aber der Turmalin zeigte, nachdem er vier und zwanzig Stunden ruhig unter dem Glaskasten der Drehwage gehangen hatte, und dann der Elektromagnet wieder in Thätigkeit gesetzt wurde, ganz dieselben Erscheinungen, und auch dann war in denselben durchaus kein Unterschied wahrzunehmen, wenn er, durch Erwärmung zwischen den Magnetpolen, an seinen Enden elektrisch wurde.

16) Wenn der Turmalin unter Wasser aufgehängt wurde, so stellte er sich ebenfalls mit ganzer Entschiedenheit, und hierbei änderte sich nichts, wenn das Wasser bis in die Nähe des Siedepunkts erwärmt wurde. Bei der hier statt-

findenden Benetzung der Oberfläche des Krystalls kann zwar auf der Oberfläche desselben keine elektrische Spannung hervortreten; wenn diese Spannung aber die Folge von inneren elektrischen Fluctuationen ist, so wäre vielleicht zu erwarten, daß diese durch die continuirliche Ableitung der auf der Oberfläche hervortretenden freien Electricität befördert würden.

17) Der entscheidendste Beweis gegen die Annahme, daß überhaupt *elektrische Strömungen im Inneren des Krystalls, welche nicht erst durch den Magneten hervorgerufen werden*, der Grund der fraglichen Erscheinungen seyen, liegt in dem Umstande, daß solche Ströme, welche Richtung wir ihnen auch zuschreiben mögen, eine *polare* Abstossung der Axenrichtung hervorbringen würden. Diesem widerspricht aber die Beobachtung auf das Bestimmteste.

18) Da die Abstossung der Axenrichtung durch die Magnetpole hiernach nicht *pyro-elektrischen* Ursprungs ist, so stand zu erwarten, daß sie auch nicht auf den Turmalin, den ich zufällig zuerst genommen hatte, und auf einige wenige Krystalle sich beschränkte. Nachdem ein vorläufiger Versuch mit einem Stückchen Bergkrystall dieselbe auch bei diesem nachgewiesen hatte, unternahm ich die Prüfung der verschiedenen Krystalle, und zwar zunächst der *einaxigen*. Bei dieser Prüfung war vor Allem auf eine Unterscheidung Rücksicht zu nehmen, darauf nämlich, ob die Substanz der Körper *magnetisch* oder *diamagnetisch* sich verhielt. Namentlich kam es darauf an, neben dem in Folge des Eisengehaltes magnetischen Turmalin einen Krystall von *diamagnetischer* Substanz zu prüfen. Um hierbei eine Wirkung zu erhalten, die durchaus nicht dem Diamagnetismus zugeschrieben werden könnte, mußte eine solche Krystallform gewählt werden, oder dem Krystall mußte künstlich eine solche Form gegeben werden, daß die kürzeste Dimension derselben mit der Axenrichtung zusammenfiel. Die Form des wasserhellen diamagnetischen Turmalins der 13. Nummer entspricht nicht der Anstellung eines entscheidenden Versuchs.



19) Ich untersuchte hiernach zuerst den Doppelspath, dessen Masse entschieden diamagnetisch ist. Ein von natürlichen Spaltungsflächen begränzter, wasserheller Krystall, dessen Kantenlängen  $60^{\text{mm}}$ ,  $50^{\text{mm}}$ ,  $28^{\text{mm}}$  betrug, wurde ohne Anwendung der Polspitzen so aufgehängt, daß seine Axe zwischen den Polen horizontal schwingen konnte. Diese Axe stellte sich genau aequatorial, wobei der Krystall eine solche Lage einnahm, in welcher weder eine magnetische noch eine diamagnetische Masse von gleicher Form, in Folge der magnetischen und diamagnetischen Einwirkung der Pole des Elektromagneten, zur Ruhe gekommen seyn würde.

20) Dann nahm ich einen kleineren Krystall in der Grundform, der sich zwischen den genäherten Polspitzen, den Diamagnetismus überwindend, mit seiner Axenrichtung genau aequatorial stellte.

Ein zweiter größerer solcher Krystall, dessen Kantenlänge  $15^{\text{mm}}$  war, und dessen stumpfe Ecken senkrecht gegen die optische Axe so weit abgeschliffen worden waren, daß die Dicke des Krystalls nach der Axenrichtung nur noch  $10^{\text{mm}}$  betrug, wurde, wie die beiden früheren, aufgehängt und stellte sich mit seiner Axe, wie diese. Wenn die Polspitzen indess so weit genähert wurden, daß derselbe mit seinen größeren Dimensionen sich nicht mehr in die Linie der Polspitzen stellen konnte, so richtete er sich, indem er eine Drehung von  $90^{\circ}$  nahm, wie ein diamagnetischer Körper, so daß seine Axenrichtung mit der Linie der Polspitzen zusammenfiel, und die diamagnetische Abstofsung der Masse die Lage des Krystalls bestimmte.

21) Dann untersuchte ich noch mehrere senkrecht gegen die Axe geschliffene Platten, die sich alle entsprechend verhielten. Eine solche Platte, die 26 bis  $30^{\text{mm}}$  breit und lang und  $6^{\text{mm}}$  dick war, stellte sich, in gleicher Weise aufgehängt und frei schwingend, wie eine diamagnetische Masse; bei einer größeren Entfernung der Pole aber, oder bei einer Verkürzung oder Verlängerung des Coconfadens, stellte sie sich nach einer Drehung von  $90^{\circ}$  so, als ob sie magnetisch geworden wäre, die Axe senkrecht gegen die Linie der Polspitzen gekehrt.



22) Die in dem Vorstehenden beschriebenen Versuche beweisen übereinstimmend, daß von den Polen des Magnets eine Abstossung auf die Axenrichtung des Doppelspaths ausgeübt wird, und daß, wenn durch Verkürzung der Dimension nach dieser Richtung aus der diamagnetischen Abstossung der Masse des Krystalls eine Anziehung auf die Axenrichtung resultirt, bei gehöriger Entfernung der Pole, diese Anziehung kleiner wird, als jene Abstossung.

23) Während der wasserhelle Doppelspath diamagnetisch ist, ist ein weißer undurchsichtiger Kalkspathkrystall magnetisch, und ein solcher verhielt sich analog wie Turmalin.

24) Der Bergkrystall ist diamagnetisch wie der Doppelspath, und zeigte wie dieser die Abstossung der Axenrichtung. Nur ist diese Abstossung *weniger* stark. Wenn eine, senkrecht gegen die Axe geschnittene Platte (die die Drehung der Polarisationsebene zeigt) etwa drei Mal länger und breiter als dick ist, so stellte sie sich, mit der Axe horizontal aufgehängt, wie ein diamagnetischer Körper und war nicht mehr durch Entfernung der Pole um  $90^\circ$  zu drehen, was bei Platten, deren Dimension nach der Richtung der Axe weniger zurücktrat, entschieden stattfand.

25) In einem Soleil'schen Apparate sind, um die conjugirten Hyperbeln im polarisirten Lichte zu zeigen, zwei gleiche Säulen aus Bergkrystall geschliffen, deren Gesamthöhe  $50^{\text{mm}}$  beträgt, und deren Basis ein fast regelmässiges Achteck ist, dessen zwei gegenüberstehenden,  $26^{\text{mm}}$  von einander entfernten, Seiten von der optischen Axe rechtwinklig geschnitten werden. Die beiden Säulen sind so zu einer einzigen Säule zusammengekittet, daß in den beiden Hälften die Axenrichtungen auf einander senkrecht stehen. Wenn die ganze Säule so aufgehängt wird, daß ihre Axe (die Axe der Säulenform) mit der Richtung der Coconfäden zusammenfällt, und demnach die optischen Axen horizontal schwingen können, so nimmt sie, in der Art gehoben oder gesenkt, daß einmal die untere, das andere Mal die obere Säulenhälfte sich zwischen den Polspitzen befindet, nach einander zwei verschiedene Stellungen an, deren eine in die andere durch eine Drehung von  $90^\circ$  übergeht,

wobei jedesmal die Richtung der optischen Axe der in der Linie der Polspitzen schwingenden Hälfte sich senkrecht gegen diese Linie stellt.

(26) Als solche Krystalle, deren Substanz magnetisch war, und die sich in Folge ihrer Form durch die magnetische Anziehung der Pole des Elektromagneten, wenn sie in der Linie der Polspitzen aufgehängt wurden, wie die Turmaline nach dieser Linie richteten, aber, wenn sie gehoben oder gesenkt wurden, sich nach einer Drehung von  $90^\circ$  aequatorial stellten, bewiesen sich ganz entschieden:

1. ein undurchsichtiger vollständig auskrystallisirter *Quarz* von Hagen, dessen Längen- und Axendimension  $10^{\text{mm}}$  betrug;
2. ein *Zirkon*-Quadratocäeder mit abgestumpften Ecken und Kanten aus Sibirien;
3. ein *Beryll*-Krystall aus Sibirien, in einer sechsseitigen Säule,  $41^{\text{mm}}$  lang und 11 bis  $13^{\text{mm}}$  dick;
4. zwei *Smaragd*-Krystalle, gelblichgrün durchscheinend, der eine  $27^{\text{mm}}$  lang und  $14^{\text{mm}}$  dick, der andere viel gröfser und mehrere hundert Gramm wiegend;
5. ein schwarzer *Idokras* aus Sibirien, ganz auskrystallisirte quadratische Säule, die Kanten abgestumpft, die Enden zugespitzt und eine Zuspitzung wieder abgestumpft;
6. ein grofser *Korund*.

(27) Ich fand *zwei* Krystalle, welche stark magnetisch waren, und aus der axialen Lage, in welcher der Magnetismus sie festhielt, auch durch eine Entfernung der Pole *nicht* gebracht werden konnten. Bemerkenswerth ist, dafs diese Krystalle beide *magnetische Polarität* zeigten<sup>1)</sup>. Es ist mir wahrscheinlich, dafs bei Anwendung eines stärkeren Stromes, der eine gröfsere Entfernung der Polenden gestattet, auch diese Krystalle, den Magnetismus der Substanz überwindend, sich aequatorial stellen würden, was

1) Auch eine der früher erwähnten Turmalinplatten zeigte sich ebenfalls polarisch, aber nur schwach, und nach einer Richtung, welche nicht mit der Axe zusammenfiel.

sie eben so wahrscheinlich auch dann gethan haben würden, wenn ich, was mir nicht gestattet war, ihre Längen- und Axendimension verkürzt hätte.

Diese beiden Krystalle waren die folgenden:

1. ein undurchsichtiger bräunlicher *Pinit*-Krystall aus der Auvergne, eine regelmässige sechsseitige Säule, 12<sup>mm</sup> lang, 6 bis 7<sup>mm</sup> dick;
2. ein kleiner *Sapphir*-Krystall.

28) Nach den bisher mitgetheilten Versuchen scheint mir das in der ersten Nummer ausgesprochene empirische Gesetz, so weit es die einaxigen Krystalle betrifft, hinlänglich begründet, und zwar gilt es ohne Unterschied sowohl für *positive* Krystalle, als auch für *negative*.

29) Hiernach war ferner mit Bestimmtheit vorauszusetzen, dafs auch bei *Krystallen mit zwei optischen Axen* eine analoge Wirkung stattfinden werde, wie bei einaxigen Krystallen. Als eine solche konnte man entweder eine Abstofsung der *beiden optischen Axen* erwarten, oder auch blofs eine Abstofsung auf ihre *Mittellinie*, das heisst auf diejenige Richtung, welche den von den optischen Axen gebildeten *spitzen* Winkel halbirt. Die Versuche sprechen für die erste allgemeinere Annahme, welche die zweite einschliesst.

30) Ich schnitt aus einer *Glimmertafel* eine kreisrunde Scheibe von ungefähr 22<sup>mm</sup> Durchmesser, und hängte dieselbe an einem Coconfaden so auf, dafs sie horizontal schwingen konnte. Es liegen bekanntlich die beiden optischen Axen des Glimmers in einer Ebene, die auf dem Blätterdurchgange desselben senkrecht steht, indem sie mit der Normalen zu beiden Seiten derselben Winkel bilden, die ich auf  $22^{\circ} \frac{1}{2}$  schätzte. Bei der obigen Aufhängung konnten sich also die Ebenen der beiden Axen um ihre vertical stehende Mittellinie drehen. Zwischen den beiden Magnetpolen nahm das Glimmerblättchen eine solche Stellung an, dafs diese Ebene mit der Aequatorialebene zusammenfiel. In dieser Stellung wurde nämlich auf dem Glimmerblättchen die aequatoriale Richtung verzeichnet, und es fand

sich nachher, daß die beiden optischen Axen, das heißt diejenigen beiden Richtungen, welchen beim Hindurchsehen im polarisirten Lichte die Mittelpunkte der beiden Ringssysteme entsprechen, in derjenigen Ebene lagen, welche auf dem Glimmerblättchen in der aequatorialen Richtung senkrecht steht.

Der Glimmer verhält sich wie ein magnetischer Körper.

31) Um den Versuch der vorigen Nummer, mit Rücksicht auf die Schlufsbemerkung derselben, abzuändern, wurde auf einer Glimmertafel die Ebene der beiden optischen Axen bestimmt, und aus derselben ein Sechseck mit parallelen gegenüberliegenden Seiten so geschnitten, daß die längere Dimension von 26<sup>mm</sup> in die eben bestimmte Ebene fiel, während die Breite des Blättchens nur 18<sup>mm</sup> betrug. Das Glimmerblättchen wurde wiederum wie vorhin aufgehängt, und stellte sich, wenn die Polspitzen möglichst genähert wurden, mit seiner Längenrichtung, also mit der Ebene der beiden Axen in die Linie der Pole. Wurde das Glimmerblättchen gehoben oder gesenkt, so drehte es sich um 90°, so daß die Ebene der beiden optischen Axen sich senkrecht gegen diese Linie stellte.

32) Dann nahm ich einen aus Schottland mitgebrachten wasserhellen *Topas*, der so geschliffen ist, daß er annäherungsweise eine gerade rhombische Säule bildete, deren beiden Paare gegenüberliegender Seitenflächen auf den beiden optischen Axen senkrecht stehen. Die Länge des Krystalls beträgt 19<sup>mm</sup>, seine Dicke, nach der Richtung jeder der beiden Axen genommen, 10<sup>mm</sup>. Die Mittellinie zwischen den beiden optischen Axen fiel hiernach mit der kürzeren Diagonale der rhombischen Säule zusammen. Auf zwei an einander stossenden Seitenflächen waren zwei *dünne* Turmalinplättchen gekittet (die für sich durchaus keinen merklichen Einfluß übten), so daß polarisirtes Licht, das durch den Krystall nach jeder seiner optischen Axen und dann durch das entsprechende Turmalinplättchen hindurchging, eines der beiden Ringssysteme gab. Die Substanz des Krystalls war diamagnetisch.

1. Wenn der Krystall so aufgehängt wurde, daß die Ebene seiner beiden optischen Axen sich vertical um die Mittellinie derselben drehen konnte, so stellte sich, bei möglichster Annäherung der Polspitzen, diese Ebene in Folge des Diamagnetismus axial, drehte sich aber, den Diamagnetismus überwindend, um  $90^\circ$ , und stellte sich aequatorial, sobald der Krystall gehoben oder gesenkt wurde.

2. Wenn der Krystall so aufgehängt wurde, daß die Ebene seiner beiden optischen Axen horizontal schwingen konnte, so stellte sich die Mittellinie, bei der beschriebenen Form des Krystalls, wiederum axial, und nach einer Hebung oder Senkung, den Diamagnetismus überwindend, aequatorial.

33) Bei den Versuchen der vorigen Nummer können wir den Topas auch durch den krystallisirten Zucker ersetzen. Diejenigen Ebenen nämlich, nach welchen ein Zuckerkrystall sich am leichtesten spalten läßt, sind auf einer seiner beiden optischen Axen senkrecht, und wenn man zwei solcher Durchgangsflächen polirt (ein bloßes Abschaben durch ein Glasstück reicht hier hin) und zwischen zwei gekreuzte Turmalinplatten bringt, so erkennt man schon aus der Lage des das Ringsystem durchschneidenden schwarzen Streifens die Ebene der beiden optischen Axen, und weiß dann aus dem bekannten Winkel von ungefähr  $50^\circ$ , den diese Axen mit einander bilden, die Richtung der zweiten Axe und der Mittellinie zwischen beiden.

34) Krystalle von brasilianischem Topas, Arragonit, Salpeter, Glaubersalz und von vielen anderen Substanzen, die sich diamagnetisch verhielten und in entschiedener Säulenform krystallisirten, stellten sich zwischen den Polspitzen, so wie in jeder Entfernung von denselben, aequatorial mit ihrer Längen- und Säulenaxe, die (wo nicht in allen Fällen, doch durchschnittlich) zugleich die Mittellinie zwischen ihren optischen Axen ist. Diese Erscheinungen haben an sich, der diamagnetischen Wirkung wegen, keine Beweiskraft; nur durften sie nicht anders sich zeigen. Beweisend aber war der Versuch mit einem Stauroolithkrystall,

der magnetisch sich verhielt, und in der Linie der Polspitzen sich axial, gehoben und gesenkt aber aequatorial stellte. Dieser Versuch wurde gleich anfangs, noch vor dem Versuche mit dem Topas, mit dem entschiedensten Erfolge, später aber zu meinem Befremden mit fast zweifelhafter Wirkung angestellt, und zum Schlusse dieser Experimentaluntersuchungen unter neuem Gesichtspunkte wiederholt, so dafs ich auch noch in einer späteren Nummer (40) ausführlich darauf zurückkommen werde.

Ein *Lepidolith*krystall war so stark magnetisch, dafs er bei einer Erhebung nicht herumgeworfen werden konnte, eben so ein schön ausgebildeter *Hornblend*krystall (eine dicke, an beiden Enden zugespitzte sechsseitige Säule). Ersterer zeigte durchaus keine magnetische Polarität, letzterer sehr entschieden.

35) Es ist noch zu bemerken, dafs man alle zweiaxigen Krystalle, wie alle einaxigen, die in den beschriebenen Versuchen mit einer bestimmten Dimension sich axial oder aequatorial stellten, durch Oeffnen und Schliesen der Kette, um  $180^\circ$  herumwerfen und in der neuen Lage festhalten konnte.

36) Die in der 30. bis 35. Nummer angeführten Erscheinungen finden ihre vollständige Erklärung in der Annahme, dafs von den Magnetpolen aus eine Abstofsung auf die beiden optischen Axen ausgeübt werde, und dann müssen wir, in Folge des zweiten Versuches mit dem Topas (33), zu dieser Annahme noch die Voraussetzung hinzufügen, dafs die Abstofsung auf die beiden optischen Axen gleich grofs ist. Die beiden Glimmerversuche (30, 31), so wie der erste Topasversuch (32), gestatten nicht, dafs wir, statt der Abstofsung auf beide Axen, blofs eine Abstofsung auf die Mittellinie zwischen beiden annehmen.

In dem zweiten Versuche mit dem Glimmerblättchen überwand die Abstofsung auf die Axen die *magnetische*, in dem Fall der Versuche mit dem Topas und dem Zucker die *diamagnetische* Kraft, welche jedesmal den Krystall, in Gemäfsheit seiner Form, in eine um  $90^\circ$  verschiedene Stellung zu bringen strebte.

37) Durch eine theoretische Combination hervorgerufen, wurden noch zwei Versuche angestellt, die für zweiaxige Krystalle charakteristisch sind und unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise in Anspruch nehmen. Bevor ich aber über dieselben berichte, schicke ich, zur Erleichterung der Uebersicht der Erscheinungen bei zweiaxigen Krystallen, wie sie durch Magnetismus und Diamagnetismus, durch die Lage der beiden Axen, durch die äußere Form des Krystalls und durch die Richtung der Aufhängung in Beziehung auf diese Axen bedingt werden, die folgenden allgemeinen Erörterungen voraus.

Wir können bei einem zweiaxigen Krystall drei Normalaufhängungen unterscheiden, nach drei auf einander senkrechten Richtungen:

1. nach einer Richtung  $Z$ , die auf der Ebene der beiden optischen Axen senkrecht steht;
2. nach der Mittellinie  $Y$  zwischen den beiden optischen Axen;
3. nach derjenigen Richtung  $X$ , welche in der Ebene der beiden optischen Axen auf der Mittellinie derselben senkrecht steht.

In dem ersten Falle schwingt die Ebene  $XY$  der beiden optischen Axen horizontal, und es stellt sich, in Folge der Abstossung der Axen, die Mittellinie  $Y$  aequatorial <sup>1)</sup>. Diese Wirkung wird:

- 1) Im Texte haben wir stillschweigend vorausgesetzt, daß die Neigung der beiden Axen gegen einander nicht groß sey. Strenge genommen giebt es nach unserer Auffassungsweise auch bei einaxigen Krystallen, wenn sie senkrecht gegen die Axe aufgehängt werden, in Folge der bloßen Axenwirkung eine doppelte Gleichgewichtslage, eine stabile und eine labile. Wenn wir annehmen, daß die einzige Axe sich in zwei theile, die in der Horizontalebene gleich weit zu beiden Seiten von der ursprünglichen Axe sich entfernen, so daß diese nun zur Mittellinie  $Y$  wird, so wird das labile Gleichgewicht allerdings ein stabiles, aber die Stabilität desselben ist anfangs nur eine geringe, wird aber größer, wenn die beiden Axen sich weiter öffnen, und wenn diese Axen mit einander einen Winkel von  $90^\circ$  bilden, so ist die Stabilität der beiden Gleichgewichtslagen dieselbe, gleichviel ob wir den Krystall nach der Richtung  $X$  oder  $Y$  aufhängen. Wahrscheinlich wird ein Eisenviolkrystall, dessen beide optische Axen auf einander senkrecht stehen, wenn wir ihn eine solche



- a) wenn der Krystall magnetisch und seine Dimension nach der Mittellinie  $Y$  kleiner ist als senkrecht darauf, nach  $X$ ;
  - b) wenn er diamagnetisch und seine Dimension nach  $Y$  größer als nach  $X$  ist;
- einmal durch die magnetische Anziehung, das andere Mal durch die diamagnetische Abstofsung der Masse verstärkt. Wenn umgekehrt:

- c) der Krystall magnetisch und seine Dimension nach  $Y$  größer als nach  $X$ ;
  - d) der Krystall diamagnetisch und seine Dimension nach nach  $Y$  kleiner als nach  $X$  ist,
- so muß die magnetische Anziehung und diamagnetische Abstofsung der Masse erst überwunden werden, bevor die Abstofsung der Axen hervortreten kann.

In der zweiten und dritten Normalaufhängung schwingt die Ebene  $XY$  der beiden optischen Axen so, daß sie beide Mal immer vertical bleibt, und beide Mal wird sie, in Folge der Axenabstofsung, in die aequatoriale Lage getrieben. In der zweiten Aufhängung schwingt die Richtung  $X$ , in der dritten die Mittellinie  $Y$  horizontal und stellt sich aequatorial. Die Axenwirkung wird, wenn:

- a) der Krystall magnetisch und seine Dimension im zweiten Falle nach  $X$  und im dritten Falle nach  $Y$  kleiner ist als nach  $Z$ ;
- b) der Krystall diamagnetisch und seine Dimension bezüglich nach  $X$  und  $Y$  größer ist als nach  $Z$ ,

äußere Form geben, bei welcher die magnetische Anziehung keine Drehung hervorbringt, zwei gleich stabile Gleichgewichtslagen zeigen. Bei einem Versuche mit einer dünnen kreisrunden (diamagnetischen) Tafel von schwefelsaurem Kalk von etwa 18<sup>mm</sup> Durchmesser, in deren Ebene die beiden optischen Axen einen Winkel von 60° bilden, konnte ich nur mit Mühe dieselbe in der zweiten, weniger stabilen Gleichgewichtslage festhalten. Der Versuch ist mit einer größeren Tafel oder bei größerer Zuspitzung der Polflächen zu wiederholen; zugleich aber zu berücksichtigen, daß wenn in Folge der Form die diamagnetische Richtkraft nicht ganz verschwunden ist, diese natürlich die Stabilität des Gleichgewichtes schwächt.



durch die magnetische Anziehung und diamagnetische Abstossung der Masse verstärkt. Diese Kräfte müssen vorher überwunden werden, wenn die Axenabstossung sich zeigen soll, wenn

- c) der Krystall magnetisch und seine Dimension nach X oder Y gröfser ist als nach Z;
- d) der Krystall diamagnetisch und seine Dimension nach X oder Y kleiner ist als nach Z.

38) Der *Arragonit* krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, die durch Entschärfseitung in der Regel zu sechsseitigen werden. Aus einer solchen Säule, die vollkommen durchsichtig war, liefs ich ein Stück senkrecht gegen die Axe schleifen und poliren, und bestimmte dann, um vollkommen sicher zu seyn, die beiden Axen durch Hindurchsehen im polarisirten Lichte. Es bilden diese Axen, wie bekannt, mit einander einen Winkel von stark  $18^\circ$ , und die Mittellinie, die diesen Winkel halbirt, fällt mit der Axe der Säulenform zusammen. Die Ebene der beiden optischen Axen fand sich senkrecht auf denjenigen beiden parallelen Seitenflächen, deren Abstand von einander der kleinste war und  $10^{\text{mm}}$  betrug. Die Höhe der Säule betrug  $12^{\text{mm}},5$ , und die gröfste Diagonale ihrer Endflächen, die auf der Ebene der beiden optischen Axen senkrecht steht,  $22^{\text{mm}}$ . Die Richtungen, nach welchen diese drei Dimensionen genommen sind, fallen bezüglich mit den Richtungen, die wir in der vorigen Nummer durch X, Y und Z bezeichnet haben, zusammen, und es ist also, indem wir durch dasselbe Zeichen zugleich auch die entsprechende Dimension bezeichnen:

$$Z > Y > X.$$

Die Substanz des Arragonits ist stark diamagnetisch. Nach der Richtung Z aufgehängt, stellte sich der Krystall mit der Richtung Y aequatorial, und diese Wirkung wurde, da  $Y > X$ , durch die diamagnetische Wirkung auf die Masse des Krystalls verstärkt.

In Folge der diamagnetischen Wirkung wirft sich der Krystall, wenn er so aufgehängt wird, dafs er mit seiner Längenrichtung Z horizontal schwingen kann, so herum,

dafs diese Richtung sich senkrecht gegen die Linie der Polspitzen stellt, und die Kraft, mit welcher diefs geschieht, ist offenbar (mit Vernachlässigung von Gröfsen, die hier nicht in Betracht kommen) *dieselbe, gleichviel, nach welcher Richtung der Ebene XY der Krystall aufgehängt wird.* In den beiden Normalaufhängungen nach X und Y ist aber, wenn wir eine Abstofsung, die von den beiden Polen auf die beiden Axenrichtungen ausgeübt wird, annehmen, die dadurch hervorgebrachte Wirkung eine, der Intensität nach, sehr verschiedene. Es kann dieselbe beide Mal nur in einer Drehung der beiden Axenrichtungen um die jedesmalige Linie der Aufhängung bestehen, wobei jede durch einen beliebigen Punkt des Krystalls gehende optische Axe ein einschaliges Rotations-Hyperboloïd, oder, wenn sie insbesondere die Linie der Aufhängung schneidet, eine Kegelfläche beschreibt. Das Drehungsmoment ist aber bei der Aufhängung nach Y kleiner, als bei der Aufhängung nach X, und zwar um so mehr, je spitzer der Winkel ist, den die beiden optischen Axen mit einander bilden, so dafs zugleich mit diesem Winkel (wenn der Krystall ein einaxiger ist) das erste Drehungsmoment ganz verschwindet. Es folgt hieraus, dafs, wenn, wie bei den Versuchen mit Topas und Zucker (32, 33), die Axenwirkung die diamagnetische Wirkung, welche (weil  $Z > X$  und  $Z > Y$ ) beide Mal in entgegengesetztem Sinne stattfindet, bei einer Entfernung der Polspitzen überwältigen soll, dieses bei der Aufhängung nach der Mittellinie Y *später* erfolgen mufs, als bei der Aufhängung nach X.

Bei möglichster Annäherung der Polspitzen stellte sich der Krystall beide Mal, wie ein diamagnetischer Körper, mit der Längenrichtung Z aequatorial, und warf sich, bei einer Verkürzung des Coconfadens, beide Mal um  $90^\circ$  herum. *Diefs geschah aber, bei der Aufhängung nach der Mittellinie Y, wenn der Krystall ungefähr  $40^{\text{mm}}$  über die Linie der Polspitzen gehoben wurde; bei der Aufhängung nach X fand dieses aber schon nach einer Erhebung von  $11^{\text{mm}}$  statt.*

39) Ein zweiaxiger Krystall, der die Säulenform hat, und dessen Masse magnetisch ist, muß sich, zwischen den Polspitzen schwingend aufgehängt, nothwendig anders verhalten als ein einaxiger Krystall von ungefähr gleicher äußerer Form. Die Kraft nämlich, mit welcher der einaxige Krystall in die aequatoriale Lage getrieben wird, bleibt unverändert dieselbe, gleichviel wie wir denselben aufhängen, so lange seine Längenrichtung in der Horizontalebene schwingen kann. Ich fand dieses durch einen directen Versuch bestätigt, indem ich mit demselben Turmalin den Versuch der 8. Nummer in der Art drei Mal wiederholte, daß ich, während die Polspitzen unverrückt blieben, den Turmalin nach drei verschiedenen, in einer auf der Säulenaxe senkrechten Ebene liegenden Richtungen aufhängte. Jedesmal war eine Erhebung von genau  $24^{\text{mm}}$  nothwendig, um den Turmalin um  $90^{\circ}$  herumzuwerfen, so daß er sich aequatorial stellte.

Bei einem zweiaxigen Krystall kann dies, welches auch die Lage der beiden optischen Axen seyn mag, *nicht* der Fall seyn. Wir wollen annehmen, daß bei einem solchen Krystalle die Mittellinie  $Y$  mit der Axe der Säule zusammenfalle. Nach welcher Linie in der Ebene  $XZ$  wir den Krystall alsdann auch aufhängen mögen, die magnetische Wirkung hält ihn immer mit derselben Kraft in der axialen Lage fest, während die von den Polen ausgehende Abstoßung der beiden Axen ihn aequatorial zu stellen strebt, aber mit verschiedener Kraft. Wenn der Krystall nämlich nach der Richtung  $Z$  aufgehängt wird, und demnach die beiden optischen Axen horizontal schwingen, so streben die von jedem Magnetpole auf die beiden Axen wirkenden Kräfte Drehungen in entgegengesetztem Sinne hervorzubringen. Wenn aber der Krystall nach der Axe  $X$  aufgehängt ist, und demnach die Ebene der beiden Axen während der Schwingung des Krystalls immer vertical bleibt, so summiren sich die von jedem Magnetpole ausgehenden Kräfte, und die resultirende Kraft ist augenscheinlich größer als bei der vorigen Aufhängung. Ueberdies ist klar, daß das Drehungs-

moment um so mehr wächst, je mehr sich die Richtung des Coconfadens von der Richtung Z entfernt und der Richtung X nähert.

40) Die vorstehenden Erwägungen führten mich zu dem Staurolithversuch der 34. Nummer zurück, und ich zweifelte nicht, daß gerade dasjenige, was mir früher als eine unerklärte Anomalie Verlegenheit bereitet hatte, nun eine schöne Bestätigung meiner theoretischen Auffassungsweise abgeben würde.

Der Staurolithkrystall war durchscheinend und stark magnetisch. Er bildete eine 18<sup>mm</sup> lange Säule, deren Querschnitt ein unregelmäßiges Sechseck *ABCDEF* war. Die gegenüberliegenden parallelen Seitenflächen hatten ungefähr denselben Abstand von einander, und dieser betrug 6<sup>mm</sup>. Die Polspitzen wurden möglichst genähert, und bei allen Versuchen unverrückt in derselben Lage gehalten. Der Krystall wurde *erstens* senkrecht gegen die Seitenflächen *AF* und *CD*, dann *zweitens* senkrecht gegen die Seitenflächen *AB* und *DE* aufgehängt. In beiden Fällen war eine Erhebung von genau 25<sup>mm</sup> über die Linie der Polspitzen erforderlich, damit der Krystall sich aequatorial stellte. Dann wurde *drittens* aber der Krystall senkrecht gegen die Seitenflächen *BC* und *EF* aufgehängt, und es war, bei der angewandten Stromstärke, nun nicht mehr möglich durch eine Hebung den Krystall um 90° herumzuwerfen; bei 100<sup>mm</sup> Erhebung behauptete er wenigstens noch seine axiale Stellung. Hiernach wurden noch zwei Aufhängungen gemacht, die *vierte* nach der Halbirungslinie des Winkels bei *A*, welche auf der Linie der dritten Aufhängung senkrecht stand, und die *fünfte* nach der Halbirungslinie des Winkels bei *B*. Bei der vierten Aufhängung wurde der Krystall bei einer Erhebung von 23<sup>mm</sup>, bei der fünften bei einer Erhebung von 50<sup>mm</sup> bis 55<sup>mm</sup> herumgeworfen. Das stärkste Drehungsmoment in Folge der Abstosung der optischen Axen fand also bei der vierten und das schwächste bei der dritten Aufhängung statt. Wir ziehen hieraus die Schlussfolge, daß die allgemein durch X bezeichnete Richtung den

Win-

Winkel bei *A* halbt, während die Richtung *Z* auf den Seitenflächen *BC* und *EF* senkrecht steht.

Es wurden hierauf die Winkel der Säule gemessen, und es fanden sich die Winkel bei *A* und *D* ungefähr 129°. Die Grundform aber ist bekanntlich eine gerade rhombische Säule, in welcher die stumpfen Winkel dem gemessenen gleich sind. Die Ebene der optischen Axen geht also durch die beiden stumpfen Kanten der Grundform. Die beiden Flächen *BC* und *DF*, durch welche die beiden spitzen Kanten abgestumpft sind, sind der Ebene der beiden optischen Axen parallel.

Es möchte vielleicht die oben gemachte Voraussetzung, daß die Axe der Säule die Mittellinie zwischen den beiden optischen Axen ist, noch der Bestätigung bedürfen. Zu diesem Ende hängte ich die Staurolithsäule nach ihrer Längenrichtung auf; sie stellte sich mit der durch die beiden stumpfen Kanten gehenden Ebene aequatorial. Nach diesem Versuche kann kein Zweifel mehr über die gemachte Voraussetzung stattfinden.

41) Wir können die in der vorigen Nummer angewandte Beobachtungsweise auch dahin abändern, daß wir die Staurolithsäule, statt sie bei den verschiedenen horizontalen Aufhängungen über die Linie der Polspitzen zu heben, um die Lage des Gleichgewichts in der Linie der Pole schwingen lassen, und aus der verschiedenen Schwingungsdauer die Axenwirkung bestimmen. Ich nahm zu diesem Ende die Polspitzen ganz fort, dann stellte sich die Säule bei der dritten Aufhängung axial, bei der vierten aequatorial; dann steckte ich die beiden Spitzen wieder ein und schob sie so weit vor, daß auch bei dieser Aufhängung die aequatoriale Stellung in eine axiale überging. Da die magnetische Kraft, bei derselben Entfernung der Spitzen, bei den verschiedenen Aufhängungen unverändert dieselbe bleibt, so wird die Säule jedesmal durch eine Kraft gerichtet, die dieser constanten Kraft, *weniger* der veränderlichen auf die Axen wirkenden Kraft, gleich ist. Das Verhältniß dieser letzten Kraft bei verschiedener Aufhängung läßt sich auf diesem

Wege ermitteln. Je mehr die Richtung der Aufhängung der oben durch X bezeichneten Richtung sich nähert, desto langsamer oscillirt der Krystall.

Diese Beobachtungsweise, die, wo es blofs darum handelt, Anschauungen zu geben, weniger bequem ist, weil sie gröfsere Sorgfalt fordert, hat ihrerseits den Vorthail einer gröfsen Anwendbarkeit; sie kann auch dann eintreten, wenn der Krystall so stark eisenhaltig ist, dafs die Axenwirkung die magnetische Anziehung nicht mehr überwältigen kann, wie diefs zum Beispiel bei einem Lepidolithkrystall der Fall war. Sie ist auch dann anwendbar, wenn der Krystall diamagnetisch ist und sich schon in Folge seiner Form aequatorial stellt. Eine Topassäule würde ein passendes Beispiel liefern. Hier summiren sich die diamagnetische Abstofsung und die Wirkung auf die Axen, um die beobachtete Wirkung hervorzubringen.

42) Die letzten Nummern enthalten das erste Beispiel, wie man durch Hülfe eines Magneten die optischen Axen eines Krystalls bestimmen kann, und überraschend mufs es erscheinen, dafs hierbei der Krystall undurchsichtig und jede Spur der Krystallform verwischt seyn kann.

Auf demselben Wege können wir eine Beantwortung auf die Frage erhalten, ob eine derbe, durchsichtige, oder undurchsichtige, einaxig oder zweiaxig krystallisirende, Masse aus Elementarkrystallen besteht (es sey mir dieser nicht mineralogische Ausdruck hier gestattet), in denen eine Axenrichtung vorherrscht, oder wo dieses nicht der Fall ist, wie z. B. das optische Verhalten beim geschmolzenen Zucker kurz nach der Erstarrung letzteres, nach Verlauf längerer Zeit aber ersteres nachweist.

43) Wenn wir eine Kugel (oder auch einen Rotationscylinder mit seiner Axe vertical) zwischen den beiden Polspitzen aufhängen, so kann dadurch keine Drehung hervorgerufen werden, dafs die Masse entweder magnetisch oder diamagnetisch ist. Die einzige Wirkung, die hier hervortreten kann, ist die Abstofsung der Axen. Ist die Kugel aus der Masse eines einaxigen Krystalls genommen, so wird sich, bei jeder Aufhängung, die Axe in die aequatoriale

Ebene stellen. Ehe sie aber in dieser Lage festgehalten wird, macht sie Oscillationen um dieselbe, die um so rascher sind, je weiter die Richtung der Aufhängung von der Richtung der Axe abweicht. Ein vorläufiger Versuch mit einer Bergkrystallkugel von 57<sup>mm</sup> Durchmesser hat gezeigt, daß wir hier zu genauen Maafsbestimmungen gelangen können <sup>1)</sup>).

Verzeichnen wir, bei irgend zwei verschiedenen Aufhängungen, auf der Kugel die beidesmalige Aequatorialebene, so bestimmt der Durchschnitt der beiden Ebenen die Axenrichtung des Krystalls.

Bei dieser letzten Bestimmung ist die äußere Form ganz gleichgültig, sobald wir uns nur überzeugt haben, daß bei der zu untersuchenden Masse die Axenwirkung den Magnetismus oder Diamagnetismus derselben überwunden hat.

Wenn die Masse endlich aus einem zweiaxigen Krystall genommen ist, so tritt bei dieser Bestimmung die Mittellinie zwischen den beiden Axen an die Stelle der einzigen Axe.

44) Schon Hr. Faraday hat auf die Modificationen aufmerksam gemacht, die eintreten, wenn ein Körper, statt zwischen Polspitzen, zwischen zwei Polflächen aufgehängt wird. Was die diamagnetischen Körper betrifft, so ist der folgende Versuch charakteristisch.

Ich legte auf jeden Pol einen parallelepipedischen, 189<sup>mm</sup> langen Anker so auf, daß die Polflächen, die ein Rechteck bildeten, das 67<sup>mm</sup> breit und 27<sup>mm</sup> hoch war, einander in solcher Entfernung gerade gegenüberstanden, daß ein Wismuthcylinder, 34<sup>mm</sup> lang und 6<sup>mm</sup> dick, noch frei dazwischen schwingen konnte. Dieser Wismuthcylinder, so aufgehängt, daß sein Schwerpunkt in die horizontale Mittellinie zwischen den beiden Polflächen fiel, stellte sich so lange axial, als der Schwerpunkt innerhalb der beiden Ebe-

1) Ich bemerke hierbei nur, daß zu solchen Bestimmungen besser aus einer andern Krystallmasse genommen wird. Denn der Bergkrystall zeigte überhaupt die Axenwirkung gegen alle Erwartung schwach, und die Erscheinungen waren in mehreren Versuchen wenig hervortretend, weniger als bei allen übrigen Versuchen.



nen der Seitenflächen der Anker sich befand. Sobald er eine dieser beiden Ebenen überschritt, zeigten sich zwei stabile Gleichgewichtslagen, die eine nach der Mittellinie (*axial*), die andere senkrecht dagegen (*aequatorial*); rückte der Schwerpunkt weiter noch fort, so blieb bloß die zweite dieser beiden stabilen Gleichgewichtslagen noch übrig. Alle diese Erscheinungen erklären sich vollständig aus einer nicht polaren Abstofsung der Wismuthmasse durch die Pole des Elektromagneten.

45) Auf diese Erscheinungen, so wie auf die Stellung, welche eine magnetische Masse zwischen den Polflächen annimmt, müssen wir Rücksicht nehmen, wenn wir einen Krystall zwischen den Polflächen schwingen lassen, und die alsdann eintretenden Erscheinungen im Voraus bestimmen wollen. Die Turmalinsäule der 8. Nummer, in gleicher Weise wie der Wismuthcylinder aufgehängt, stellt sich in der Mitte *axial*, in den Ebenen der Seitenflächen der Anker *aequatorial*, und weiter hinweg wiederum *axial*. Die größere Doppelspathplatte der 20. Nummer stellte sich, in allen Aufhängungen mit ihrer Axe nach der Mittellinie, innerhalb der beiden Ebenen der Seitenflächen der Anker den Diamagnetismus der Masse überwältigend, außerhalb derselben vom Diamagnetismus unterstützt.

46) Es möchte wohl kaum noch der Bestätigung bedurft haben, daß der Elektromagnet, in den beschriebenen Erscheinungen, ganz in derselben Art wie ein *permanenter Magnet* wirkt. Interessant aber war zu untersuchen, ob ein solcher Kraft genug besitze, um die Abstofsung der Axen der Krystalle zur Anschauung zu bringen. Auf meine Veranlassung wiederholte Hr. vom Kolke, der mir mit Talent und Ausdauer bei meinen sämtlichen Experimentaluntersuchungen als Assistent zur Seite stand, die Versuche der 4. bis 6. Nummer zuerst mit dem Magnete eines Ettinghausen'schen magnetoelektrischen Rotationsapparates, und später sogar mit einem kleinen Hufeisenmagnet, der an jedem seiner Pole kaum ein Kilogramm trug. Um die Pole zu nähern, legte er auf jede Endfläche des liegenden Mag-



neten einen, einige Millimeter dicken Eisenstab, dessen Enden er in passende Entfernung brachte, um zwischen denselben, in freier Luft, die Turmalinplatte schwingen zu lassen. Der Erfolg war ganz entschieden.

47) Die Versuche, die ich in der gegenwärtigen Abhandlung mitgetheilt habe, sind, nach meiner Meinung, hinreichend, um das in der ersten Nummer ausgesprochene allgemeine Gesetz und das Vorhandenseyn einer neuen Kraft, die bisher durch keine Erscheinung inducirt war, zu begründen. Die Beziehung der dadurch neu gewonnenen Resultate zu den beiden, Epoche machenden, Entdeckungen des Hrn. Faraday liegt zu nah, als dafs ich sie hier ganz unberührt lassen sollte.

Es scheint mir, dafs die Physiker der einen dieser beiden Entdeckungen, dafs nämlich *alle* Körper ohne Ausnahme entweder magnetisch oder diamagnetisch sind, noch nicht allgemein diejenige Wichtigkeit beilegen, die sie wirklich hat. Hr. Faraday hat nicht einzelne Erscheinungen beobachtet und beschrieben, wie Andere vor ihm, die nur halb dieselben erkannt haben mußten, wenn sie dieselben als Transversalmagnetismus bezeichneten, sondern er hat ein *allgemeines Gesetz* ausgesprochen, und, wozu ich mich ganz unumwunden bekenne, eine ganz neue Wirkung der Magnete im Diamagnetismus nachgewiesen, wodurch allerdings die Natur der an und für sich schon so räthselhaften magnetischen Anziehung vorerst nur noch räthselhafter wird. Ich habe viele, aber vergebliche Versuche gemacht, um eine diamagnetische Polarität oder eine Reaction der diamagnetisch erregten Materie aufzufinden. Es scheint mir bis jetzt noch, namentlich wenn wir die hergebrachten Ideen über magnetische Vertheilung retten wollen, die einfachste Hypothese, dafs wir daneben den Diamagnetismus als eine allgemeine Abstofsung der Masse ansehen.

Was die andere Faraday'sche Entdeckung betrifft, so schliesse auch ich mich der allgemeinen Ansicht an, dafs in der beobachteten Drehung der Polarisationssebene keine directe Einwirkung des Magneten auf das Licht stattfindet,

sondern daß diese erst durch eine magnetische oder diamagnetische Wirkung auf die kleinsten Massentheilchen hervorgerufen wird, wie sie von der Natur schon auf permanente Weise vielen Körpern, unter den Krystallen aber bloß dem Bergkrystall, und diesem nur nach der Richtung der Axe, eingeprägt ist.

48) Nach den von mir beschriebenen Erscheinungen geht von den Polen eines Magneten auf jeden ein- oder zweiaxigen Krystall eine eigenthümliche Einwirkung aus, die ihre Erklärung findet, wenn wir, als resultirende Wirkung, eine Abstofsung der Axenrichtungen annehmen, die von der magnetischen und diamagnetischen Beschaffenheit der Materie unabhängig ist. Diese Abstofsung hängt offenbar mit der Form der kleinsten Theilchen des Krystalls zusammen, und scheint da einzutreten, wo der Magnetismus nicht im Stande ist, eine vorübergehende Molecularveränderung hervorzubringen, welche die von Hrn. Faraday entdeckte Drehung der Polarisationssebene zur Folge hat.

Sollen wir annehmen, daß die neue abstossende Kraft eine durch die Form der kleinsten Massentheilchen hervorbrachte Modification des Diamagnetismus ist? Auffallend wäre dann aber, daß diese Kraft so stark ist, daß sie, bei einer Aufhängung des Krystalls, die aus seiner Form hervorgehende, ursprünglich viel stärkere magnetische oder diamagnetische Richtkraft zu überwältigen im Stande ist, wenn die Magnetpole weiter entfernt werden. Die Versuche beweisen, daß die neue Kraft langsamer mit der Entfernung abnimmt, als diese Richtkraft.

Jedenfalls stehen die Formen der kleinsten Massentheilchen und magnetischen Kräfte in gegenseitiger Beziehung, was uns zu dem merkwürdigen Resultate geführt hat, daß wir Krystallisationsformen durch einen Magneten bestimmen können. Hierbei ist ferner eine Verwandtschaft derjenigen Kräfte, welche bei der Krystallisation wirksam sind und der magnetischen Kräfte als höchst wahrscheinlich in Aussicht gestellt. Der wichtigste Gesichtspunkt ist hier aber offenbar darin zu setzen, daß die Richtungen, deren Ab-

stofsung aus der neuen Kraftäufserung resultirt, gerade diejenigen sind, welche zu dem Lichte in eigenthümlicher und ausschließlicher Beziehung stehen, nach welchen dasselbe, beim Hindurchgehen, keine doppelte Brechung erleidet. Diese Beziehung wird nicht lange isolirt dastehen.

Bonn, den 25. Juli 1847.

## V. Ueber das Verhältniß zwischen Magnetismus und Diamagnetismus; von Plücker.

1) Hr. Faraday hat die von anderen Physikern aufgestellte Ansicht, *dass der Diamagnetismus nur ein anderes Auftreten des gewöhnlichen Magnetismus sey*, durch die einzige Thatsache vollständig widerlegt, *dass während ein (nach Art des Eisens) magnetischer Körper, seiner ganzen Masse nach, von jedem der beiden Pole eines Magneten angezogen wird, ein diamagnetischer Körper von jedem Pole, seiner ganzen Masse nach, eine Abstofsung erfährt.*

2) Hiernach wäre die einfachste Voraussetzung diejenige, *nach welcher magnetische und diamagnetische Kräfte entgegengesetzte, sich neutralisirende Zustände der Materie hervorrufen*: eine Voraussetzung, die auf den ersten Blick durch die von Hrn. Faraday durchgehends beobachtete Erscheinung unterstützt wird, *dass bei der Mischung einer magnetischen und einer diamagnetischen Substanz ein intermediärer Zustand hervorgebracht wird, der von dem Verhältnisse der Mischung abhängt, wobei nur zu erwägen ist, dass die magnetischen Kräfte in den gewöhnlichen Fällen unvergleichlich viel stärker sind als die diamagnetischen.* Jeder diamagnetische Körper zeigt sich bei allmählicher Beimischung einer verhältnißmäßig geringen Quantität eines eisenhaltigen Körpers anfänglich immer schwächer diamagnetisch und wird bald magnetisch. Umgekehrt wird es nur in den Fällen sehr schwach magnetischer Substan-

zen zu erreichen seyn, das magnetische Verhalten einer grösseren Masse, durch die Beimischung einer diamagnetischen Substanz in nicht übergroßer Menge, in das diamagnetische zu verwandeln. Wir müssen aber auch hier überall annehmen, daß durch eine solche Beimischung die Wirkung des Magnetismus geschwächt wird, und zwar in stärkerem Grade, als wenn die beigemischte Substanz sich wie eine indifferente träge Masse verhielte.

3) Gegen die Voraussetzung der vorigen Nummer spricht aber allerdings schon der Umstand, daß während ein zwischen den Magnetpolen magnetisch erregter Eisenstab an seinen Enden Polarität zeigt, bisher, aller Bemühungen ungeachtet, keine Spur von Polarität einer zwischen den Magnetpolen diamagnetisch erregten Substanz nachgewiesen worden ist. Jeder Gedanke aber an die Haltbarkeit der fraglichen Voraussetzung muß in Folge der Versuche, über die ich nachstehend berichten werde, nothwendig aufgegeben werden.

4) Schon bei meinen ersten Versuchen über den magnetischen oder diamagnetischen Zustand der verschiedenen Pflanzen- und Thiertheile, wobei namentlich sehr kleine Massen bei möglichster Annäherung der Pole untersucht wurden, fiel es mir öfter als Anomalien auf, daß, obwohl solche Körper, bis zur Berührung einem einzelnen Pole angenähert, von diesem abgestoßen wurden, sie sich dennoch zwischen den beiden Polen wie ein magnetischer Körper einstellten. Namentlich wurden Maikäferflügel, die sich zwischen den Polen magnetisch, das heißt mit ihrer Längsrichtung von einem Pole zum andern, einstellten, wenn sie mit der flachen Seite gegen einen der Pole gebracht wurden, von diesem wie diamagnetische Körper entschieden abgestoßen. Es war dieß eine Anomalie, deren Aufklärung ich späteren Versuchen vorbehielt, weil unterdeß die Versuche über die Einwirkung der Magnetpole auf die optischen Axen meine ganze Aufmerksamkeit auf kurze Zeit in Anspruch genommen hatten. Diese Versuche, denen ich die frühere Abhandlung gewidmet habe, waren durch die

Frage entstanden; worin der Magnetismus gewisser Pflanzentheile seinen Grund habe, und ob nicht vielleicht die Faserrichtung auf die Stellung, welche Pflanzentheile, an einem Coconfaden zwischen den beiden Magnetpolen aufgehängt, einnehmen, Einfluss haben. Auf diese Frage zurückkommend, liefs ich verschiedene Baumrinden schwingen, welche sich sämmtlich magnetisch zeigen, und gelangte hier, als ich insbesondere ein Stückchen Kirschbaumrinde von Rechtecksform, etwa 15<sup>mm</sup> lang und halb so breit, nahm, zu dem ganz unerwarteten Resultate, dafs dasselbe, so aufgehängt, dafs es, mit seiner Längenrichtung horizontal schwingend, zwischen den beiden möglichst genäherten Polspitzen noch eben frei sich bewegen konnte, *sich aequatorial, wie ein diamagnetischer Körper*; wenn aber die Pole weiter von einander entfernt, oder wenn dasselbe über die Linie der Pole gehoben oder unter dieselbe gesenkt wurde, *sich axial, wie ein magnetischer Körper, einstellte*. Es ist offenbar, dafs in diesem Versuche, den ich mit verschiedenen Stückchen Kirschbaumrinde bei verschiedener Dimension und Faserrichtung wiederholte, *zwei ganz distincte Kräfte fortwährend in Thätigkeit waren, und dafs die eine, die magnetische, mit der Entfernung langsamer abnimmt, als die andere, die diamagnetische*.

5) Aus dem vereinzeltten Versuche der vorigen Nummer, den ich schon vor der Abfassung meiner früheren Abhandlung anstellte, schien es mir um so bedenklicher, allgemeine Schlüsse über Magnetismus und Diamagnetismus zu ziehen, als zu befürchten stand, dafs, bei der complicirten Structur und chemischen Beschaffenheit der angewandten Substanz, irgend eine fremdartige unbekannte Ursache die beobachtete Erscheinung hervorgerufen haben möchte. Neue Versuche mußten darüber entscheiden, ob *alle* Substanzen, die bei einem gewissen Abstände der Pole sich (mit schwacher Kraft) magnetisch einstellen, bei gröfserer Annäherung der Pole sich diamagnetisch verhalten, und die nächste Aufgabe war, einfachere Substanzen zu finden, die sich in möglichst geringem Grade magnetisch zei-

gen. Zu diesem Ende nahm ich Staniol, der sich (wahrscheinlich in Folge von beigemischtem Eisen) magnetisch verhielt, und schmolz es mit Wismuth zusammen. Bei gehörigem Verhältniß dieser Legirung (mehr Wismuth als Zinn), die ich in Papier zu einer dünnen Stange von etwa 15<sup>mm</sup> goß, erreichte ich meinen Zweck. Die Stange verhielt sich gerade wie in dem obigen Versuche das Stückchen Kirschbaumnrinde, das heißt, sie *stellte sich axial oder aequatorial, je nachdem die Polspitzen mehr oder weniger weit von einander abstanden*. Ich ziehe hieraus den Schluss, daß wir es mit einem allgemeinen Gesetze, und nicht bloß mit einer einzelnen Erscheinung zu thun haben. Eine solche ist auch bereits von Hrn. De la Rive bei der Kohle beobachtet worden <sup>1)</sup>. Ich bemerke hierbei, daß, während Hr. Faraday die Kohle magnetisch gefunden hat, ich meinerseits sowohl die gewöhnliche Holzkohle als auch die für elektrische Versuche bereitete Buchsbaumkohle diamagnetisch gefunden habe, was keinesweges befremden kann, weil ein Minimum von beigemischtem Eisen, das schon aus dem Organismus herrühren kann, eine Kohle magnetisch machen muß, und es also, zwischen den von mir und Hrn. Faraday untersuchten Kohlen, auch solche geben wird, die sich wie die obige Legirung verhalten.

6) Ich halte hiernach für die vorläufig am meisten be-

- 1) Im Junihefte der *Bibliothèque universelle*, p. 171, wird meine erste Notiz über die Beziehung des Magnetismus zu den optischen Axen, wie sie, aus einem Briefe an Hrn. Arago vom 14. Juni, in den *Comptes rendus* abgedruckt ist, mitgetheilt, und dann fügt ihr Hr. De la Rive die nachfolgende Note bei.

*J'ai fait comme M. Plücker un grand nombre d'expériences sur l'action de l'aimant sur les corps. Je m'en permettrai d'en signaler ici une, qui m'a donné un résultat du même genre que ceux qu'a obtenu M. Plücker; elle est relative à l'action de l'électro-aimant sur le charbon, corps que j'ai trouvé être tantôt magnétique tantôt diamagnétique suivant son état moléculaire et quelquefois aussi suivant sa distance des poles de l'aimant.*

Diese Note ist die Veranlassung, daß ich jetzt schon, in dem gegenwärtigen kurzen Aufsätze, einen Gegenstand behandle, den ich später, im Zusammenhange mit anderen, zu discutiren die Absicht hatte.

gründete Hypothese, *dafs die magnetischen und diamagnetischen Kräfte neben einander bestehen, und dafs, weil die erstere dieser Kräfte langsamer mit der Entfernung von den Polen des Magneten abnimmt, als letztere, derselbe Körper sich nach Umständen einmal wie ein magnetischer, das andere Mal wie ein diamagnetischer Körper verhalten kann.*

An das Vorstehende knüpfen sich mehrere Fragen an, die, in theoretischer Hinsicht, von Wichtigkeit sind, und neue Gesichtspunkte eröffnen.

Zuvörderst ist eine von Hrn. Faraday aus seinen Beobachtungen gezogene Folgerung widerlegt, und dagegen bewiesen, dafs es nicht möglich ist, durch Mischung entgegengesetzt sich verhaltender Substanzen eine solche darzustellen, die, in Beziehung auf Magnetismus und Diamagnetismus, überhaupt indifferent ist.

Aus den gewonnenen Resultaten scheint ferner nothwendig zu folgen, dafs derselbe Körper, etwa in der Form einer Kugel, in kleinerer und gröfserer Entfernung von einem Magnetpole, ihrer ganzen Masse nach, einmal abgestofsen, das andere Mal angezogen werden kann; dafs ferner eine kleinere und eine gröfsere Kugel, aus derselben Substanz geformt und beide Mal an einen Magnetpol angelegt, bezüglich abgestofsen und angezogen werden können.

7) Unsicherer möchte die Antwort auf die nachstehenden Fragen ausfallen.

Läfst sich das Verhalten jedes diamagnetischen Körpers, bei zunehmender Stärke des Magneten, durch die Vergrößerung der Entfernung in ein magnetisches Verhalten umwandeln? Dann würde es *in einer gewissen Entfernung keinen diamagnetischen Körper im Sinne des Hrn. Faraday mehr geben.* Ist es hiernach nicht wahrscheinlich, dafs wenn wir je durch eine feinere Aufhängungsweise es dahin bringen sollten, dafs alle Körper in Folge des Erdmagnetismus sich richteten, wie sie es in Folge eines nur mäfsig starken Magneten in der einen oder andern Weise thun, diese Richtung immer nur die eines magnetischen Körpers seyn würde? Wie weit können wir andererseits auch bei



stärker magnetischen Substanzen, indem wir den Mittelpunkt der Wirkung dem Polende möglichst nahe bringen und die Substanz in kleinen Fragmenten anwenden, die magnetische Wirkung schwächen oder dieselbe in die diamagnetische umkehren?

Ist es nothwendig, daß eine Substanz, wenn sie einmal sich magnetisch, das andere Mal sich diamagnetisch verhalten soll, eine Mischung von magnetischen und diamagnetischen Substanzen ist? Oder kann, was mir nach meiner theoretischen Auffassung einstweilen noch wahrscheinlich vorkommt, auch ein *einfacher Körper* sich eben so verhalten? Ich halte die directe Beantwortung dieser Frage auf experimentalem Wege vorläufig für nicht möglich, weil die Gewißheit wohl nicht zu erlangen seyn möchte, daß solche einfache Körper, die die magnetische und diamagnetische Beschaffenheit, nach Hrn. Faraday, in geringem Grade zeigen, wirklich chemisch rein sind.

8) Wenn wir die in der gegenwärtigen Abhandlung beschriebenen Beobachtungen mit denjenigen, die ich in meiner vorigen Abhandlung beschrieben habe, in Verbindung bringen, so ergibt sich, daß von der dreifachen Wirkung die von den Polen eines Magneten ausgeht, nämlich:

- 1) der magnetischen Wirkung im engeren Sinne,
- 2) der von Hrn. Faraday entdeckten diamagnetischen Wirkung,
- 3) der auf die optischen Axen der Krystalle stattfindenden Wirkung (und der ihr wahrscheinlich entsprechenden, welche die Drehung der Polarisationssebene hervorbringt) <sup>1)</sup>, *die zweite rascher mit der Entfernung abnimmt als die erste, und die erste rascher als die dritte.*

9) Bei der Durchsicht der vorstehenden Abhandlung kam mir die Vermuthung (wobei die Schlußweise am Ende

- 1) Die anscheinend gleiche Beleuchtung respective gleiche Färbung des *ganzen Gesichtsfeldes* nach der Drehung der Polarisationssebene in den Versuchen des Hrn. Faraday beweist, daß die hier beobachtete Wirkung nicht sehr rasch mit der Entfernung abnimmt.



der 5. Nummer im Allgemeinen ihre Richtigkeit behält), daß Hr. Faraday die Kohle deshalb magnetisch, und ich die Kohle deshalb diamagnetisch gefunden habe, weil er dieselbe bei größerer und ich bei kleinerer Entfernung der Pole schwingen liefs. Ueberdies erschien es mir wünschenswerth, das allgemeine Resultat der 6. Nummer durch neue Beobachtungen zu bestätigen. Darum stellte ich noch die folgenden Versuche an, wobei ich wieder in der, in der früheren Abhandlung beschriebenen Weise verfuhr, aber zehn schwach geladene Grove'sche statt der früheren fünf nahm.

10) Zuvörderst fand ich meine Vermuthung vollkommen bestätigt; ich versuchte nach einander vier verschiedene Stückchen Kohle, die sämmtlich sich ganz übereinstimmend verhielten, und je nachdem die Entfernung der Polenden größer oder kleiner war sich magnetisch oder diamagnetisch einstellten. Ich will nur einen Versuch detailliren. Eines dieser Kohlenstückchen (gewöhnliche Holzkohle) war cylindrisch, ungefähr 14<sup>mm</sup> lang und 6<sup>mm</sup> dick. Bei einer Entfernung der Polspitzen von 17<sup>mm</sup> stellte es sich aequatorial ein, wurde es aber um 24<sup>mm</sup> über die Linie der Polspitzen gehoben, ging die aequatoriale Lage in die axiale Lage über, in welcher es auch noch bei einer Erhebung von 54<sup>mm</sup> entschieden festgehalten wurde. Wurden ferner die beiden Polspitzen bis auf 55<sup>mm</sup> von einander entfernt, so stellte es sich, in der Mitte zwischen beiden aufgehängt, axial, aber in einem Drittel der Entfernung aufgehängt, aequatorial. Die letzte Beobachtung, daß derselbe Körper bei derselben Entfernung der Polspitzen an verschiedenen Stellen dieser Entfernung sich einmal wie ein magnetischer, das andere Mal wie ein diamagnetischer Körper verhält, konnten wir aus unserer Auffassungsweise vorhersagen.

11) Ein Stückchen trocknes Apfelbaumholz und zwei nach verschiedener Richtung geschnittene Stückchen Tannenholz zeigten sich zwischen den bis auf 17<sup>mm</sup> genäherten Polspitzen stärker diamagnetisch als die Kohle, stellten sich aber bei einer Erhebung entschieden, obwohl schwach magnetisch ein.

Ein cylindrisches Stückchen Meliszucker, 19<sup>mm</sup> lang und 8<sup>mm</sup> dick, zeigte den Uebergang von der aequatorialen Lage in die axiale recht gut.

12) Ein frischer vorjähriger Schufs eines Mandelbaums, 15<sup>mm</sup> lang, verhielt sich bei einer Entfernung der Polspitzen von 16<sup>mm</sup> diamagnetisch, und blieb es bei jeder Erhebung; die ganze Abschälung desselben verhielt sich ebenfalls diamagnetisch, warf sich aber, bei einer Erhebung von 24<sup>mm</sup>, in die magnetische Lage herum.

Ein vorjähriger Schufs einer Cypresse, 16<sup>mm</sup> lang, verhielt sich bei jeder Erhebung diamagnetisch, eben so die ganze Abschälung. Die äußerste braune Rinde allein war aber, so lange sie frei zwischen den beiden Polspitzen schwingen konnte, entschieden magnetisch <sup>1)</sup>. Wenn man die Polspitzen bis auf 6 bis 7<sup>mm</sup> einander annäherte, und das Stückchen Rinde dazwischen brachte, richtete es sich sehr stark diamagnetisch, und wurde sogar aus der Linie der Polspitzen herausgeworfen. Um 4 bis 5<sup>mm</sup> gehoben, stellte es sich wieder magnetisch.

13) In einem Hühnerei findet sich nur in der weissen Haut, welche die Schaale inwendig bekleidet, Magnetismus. Ein Stückchen dieser Haut verhielt sich zwischen den Polspitzen ebenfalls je nach der Entfernung diamagnetisch oder magnetisch <sup>2)</sup>.

Bonn, den 8. September 1847.

1) Ein allgemeines Resultat, zu dem ich gleich zu Anfang meiner Experimental-Untersuchungen gelangt bin, das ich hier aber nur andeuten kann, besteht darin, daß die äußerste Rinde aller Pflanzen magnetisch ist. — Alle derartigen Versuche, die ohne Kenntniß der im gegenwärtigen Aufsatze mitgetheilten Resultate angestellt worden sind, müssen, ohne daß die allgemeinen Folgerungen ihre Richtigkeit verloren hätten, im Einzelnen nothwendig unbestimmt und ungenau seyn, und bedürfen einer Wiederholung unter dem neuen Gesichtspunkte.

2) Um die oben beschriebenen Resultate mit Sicherheit zu erhalten, ist es unerlässlich, und zwar um so mehr, je leichter der aufgehängte Körper ist, diesem weder mit eisernen Instrumenten die gewünschte Form zu geben (ich bediene mich dazu zuletzt immer des Glases), noch auch denselben mit den Fingern anzufassen, wenn man mit diesen vorher Eisen berührt und sie nicht wieder abgewaschen hat. Ein mit einer Eisenfeile behandeltes Stück trockner Holzkohle war unter allen Verhältnissen magnetisch.

**VI. Beobachtung der weissen Nebensonnen auf dem durch die Sonne gehenden Horizontalkreise;**  
*von J. G. Galle.*

**A**m 12. März 1846 hatte ich hier zu Berlin Gelegenheit, bei einer ziemlich ausgebildeten Erscheinung von Ringen und Nebensonnen, die auf dem weissen Horizontalkreise zuweilen wahrgenommenen weissen Nebensonnen zu beobachten, welche sich zwischen den gewöhnlichen farbigen Nebensonnen und der Gegen Sonne befinden. Das Phänomen währte etwa 1 Stunde von  $10\frac{3}{4}$  bis  $11\frac{3}{4}$  Uhr Vormittags. Besonders lebhaft waren die gewöhnlichen farbigen Nebensonnen. Der zugehörige Ring von  $22^\circ$  Halbmesser war nur in der oberen Hälfte sichtbar, wo sich auch der obere Berührungsbogen zeigte, der (für  $11^h 18'$ ) fast geradlinig war. Um  $11\frac{3}{4}^h$ , wo die übrigen Theile des Phänomens fast verschwunden waren, war auch der untere Berührungsbogen sichtbar, jedoch nur als eine formlose, unbestimmt blendende Helligkeit. Von den Nebensonnen ab zog sich nach Norden um den ganzen Himmel herum der weisse Horizontalkreis, an verschiedenen Stellen die Helligkeit wechselnd, auch theilweis verschwindend und wieder entstehend. Auf demselben standen die weissen Nebensonnen, verwaschene weifslüche Flecken, die Helligkeit häufig wechselnd oder ganz verschwindend. Eine Gegen Sonne war nicht bemerkbar. Von dem Ringe von  $47^\circ$  war ebenfalls nichts zu bemerken.

Die Messung der weissen Nebensonnen wurde so ausgeführt, daß der Abstand der vertical unter denselben liegenden terrestrischen Objecte von den genau in West und Ost liegenden Objecten gemessen wurde, ein zwar wenig scharfes Verfahren, das jedoch befriedigende Resultat lieferte, und einen größeren Fehler als  $1^\circ$  im Endresultate nicht erwarten läßt. Es wird daher die Mittheilung dieser Messungen um so mehr gerechtfertigt erscheinen, da

über diesen Gegenstand bis jetzt nur ganz ungewisse Angaben vorhanden sind. Die Originalbeobachtungen und die daraus hergeleiteten Azimutalabstände von der Sonne sind folgende:

1846 März 12 m. bürgerl. Z.	Azimutalabstand der		Azimutalabstand von der Sonne:	
	westl. Nebens. v. Westpunkt.	östl. Nebens. v. Ostpunkt.	westliche Nebensonne.	östliche Nebensonne.
10 <sup>h</sup> 54'	8°		120° 35'	
11 0	10		120 49	
11 4		50°		120° 21'
11 7		49		120 15
11 8	11		119 28	
11 10		48		120 7
11 13		47½		120 29
11 15		48		121 35
11 17	13½		119 20	
		Mittel	120° 3'	120° 33'
		Collim. Fehler des Octanten	— 6	— 6
			119° 57'	120° 27'

Demnach war im Mittel für 11<sup>h</sup> 8' m. Zeit bei 32° 38' Sonnenhöhe der Azimutalabstand der weißen Nebensonne = 120° 12', oder der Abstand von der Sonne in Bogen des größten Kreises = 93° 47'. Eine merkliche Aenderung des Abstandes war, wie man sieht, während der Dauer der Beobachtungen nicht zu bemerken. Die bisher darüber versuchten Theorien erweisen sich nach dieser Messung als ungenügend.